

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ШАТРАВА ЮЛІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 546.65+546.55+546.73+546.74+539.26+535.37

**КООРДИНАЦІЙНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ
ФОСФОРИЛЬОВАНИХ КАРБАМІДІВ І СУЛЬФАМІДІВ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2021

Дисертація є рукописом

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор
Амірханов Володимир Михайлович,
Київський національний університет імені
Тараса Шевченка МОН України
професор кафедри неорганічної хімії

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, старший науковий
співробітник

Орисик Світлана Іванівна,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
старший науковий співробітник відділу хімії
комплексних сполук

кандидат хімічних наук, старший дослідник

Русанов Едуард Борисович,
Інститут органічної хімії НАН України,
старший науковий співробітник

Захист відбудеться «19» квітня 2021 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України (01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці імені М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України (01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58, зал. № 12) або на сайті scc.univ.kiev.ua/abstract/.

Автореферат розісланий « 16 » березня 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, д.х.н., професор



О.В. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із важливих напрямків розвитку сучасної координаційної хімії є пошук нових амполідентатних лігандів, які здатні утворювати кінетично, термодинамічно та термічно стабільні металокомплекси, потенційно цінні для практичного використання. Синтезуються та вивчаються різноманітні лігандні системи, наприклад, моно- та поліциклічні сполуки, хелатуючі ліганди (β -дикетони та їх аналоги). Детальне вивчення електронної будови та геометрії таких сполук дозволяє цілеспрямовано одержувати комплекси, що мають оптичні, магнітні, каталітичні, біологічні та інші корисні в прикладному плані властивості.

Серед амполідентатних лігандів особливу увагу привертають бідентатно-хелатуючі O,O'-донорні ліганди, і перш за все, β -дикетони та їх структурні аналоги. Існує декілька підходів до модифікації структури β -дикетонів. Так, зберігаючи вихідний хелатний β -дикетонатний фрагмент ($R'-C(O)-CH_2-C(O)-R''$) і - замінюючи один або два замісника при ньому, можна варіювати кислотну функцію β -дикетону, що впливає на електронну будову координаційної частки, термодинамічну стабільність комплексів на їх основі; їх леткість. Таким чином можна впливати на ефективність очистки та розділення елементів; на ліпо- та гідрофільність лігандів і комплексів, передбачати нелінійно оптичні та рідкокристалічні властивості, прогнозувати біологічні властивості та каталіз. З іншого боку, гетерозаміщення однієї карбонільної групи C(O) та центральної метиленової групи ($-CH_2-$) на відповідні гетероатомні угруповання P(O) та NH веде до появи нового класу лігандних систем - карбациламідофосфатів (КАФ). Ліганди, в яких карбонільну групу замінено на сульфонільну теж є гетерозаміщеними структурними аналогами β -дикетонів та відносяться до окремого класу хелатуючих амполідентатних лігандів - сульфониламідофосфатів (САФ). Наявність у складі САФ лігандів сульфамідного типу PO групи, що має високу спорідненість до іонів РЗЕ, та SO₂ групи, що містить додаткові донорні центри, разом із синтетичними можливостями введення ароматичних замісників біля атомів фосфору та сульфуру дозволяють прогнозовано використовувати дані ліганди у якості "антен" для ефективного поглинання та переносу енергії збуджуючого випромінювання на іон лантаноїду в технології створення світлочутливих датчиків та конверторів сонячного світла в електроенергію.

КАФ і САФ подібні до функціоналізованих фосфіноксидів, фосфорамідів, фосфітів, фосфатів, тощо. Останні, як правило, характеризуються високими коефіцієнтами екстракції й селективністю щодо РЗЕ та трансуранових елементів. З літератури також відомо, що фосфорильовані сульфаміди виявляють біологічну активність та широко використовуються як інгібітори, бактерицидні засоби, пестициди. Але інформація про їх використання в якості лігандів для синтезу координаційних сполук є обмеженою. З урахуванням вищезгаданого пошук та одержання нових КАФ та САФ лігандів, всебічне дослідження їх будови та координаційно-хімічних властивостей є, безумовно, актуальними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Київського національного

університету імені Тараса Шевченка в рамках науково-дослідних держбюджетних тем "Синтез неорганічних та координаційних сполук для створення нових функціоналізованих матеріалів" (№ Держреєстрації 0111U005046), "Синтез та дослідження складнооксидних та різнометалічних координаційних сполук як основи нових поліфункціональних матеріалів" (№ Держреєстрації 0116U002560), та "Неорганічно-органічні гібриди та комплекси перехідних металів як основа нових поліфункціональних матеріалів для оптоелектронних технологій, каталізу та біомедичних застосувань" (№ Держреєстрації 0119U100312).

Мета і задачі дослідження.

Мета: пошук та одержання нових амполідентаних лігандів – фосфорильованих карбамідів і сульфамідів, дослідження їх будови та координаційно-хімічних властивостей, оцінка можливостей практичного застосування одержаних сполук.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити такі задачі: вдосконалити методики синтезу та одержати представники КАФ та САФ лігандів, будова яких передбачає можливість аналізу впливу природи замісників при функціональному вузлі на їх координаційно-хімічні властивості, встановити кристалічну та молекулярну будову одержаних лігандів, розробити методики синтезу комплексних сполук на основі одержаних лігандів, дослідити їх будову та властивості.

Об'єкт дослідження – реакції утворення фосфорильованих карбамідів та сульфамідів, моно- і поліядерних координаційних сполук деяких перехідних металів на їх основі.

Предмет дослідження: умови утворення, структура та властивості деяких фосфорильованих карбамідів та сульфамідів та комплексів на їх основі.

Методи дослідження. ІЧ, ЯМР (^1H та ^{31}P), електронна та люмінесцентна спектроскопія, елементний аналіз, термогравіметрія, мас-спектрометрія, рентгеноструктурний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше отримано в індивідуальному стані та ідентифіковано 50 нових сполук, у тому числі 4 фосфорильні ліганди, 4 солі на їх основі та 42 комплексні сполуки. Вдосконалено методики синтезу лігандів карбамідного типу, за якими було одержано два нові карбациламідофосфатні ліганди.

Проаналізовано особливості будови 19 одержаних сполук, структуру яких встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Вперше зареєстровано три нові типи координації фосфорильованих лігандів до центрального йону металу, зокрема монодентантну координацію фосфорильованих сульфамідів до ураніл йону.

В комплексі аргентуму з N-[*bis*(диетиламіно)-фосфорил]бензенсульфонамідом вперше для САФ ліганду зафіксовано реалізацію відразу двох способів координації - через імідний атом нітрогену та атоми кисню хелатного фрагменту $\text{S}(\text{O})_2\text{NPO}$.

На підставі квантово-хімічних розрахунків для всіх досліджених лігандів та комплексу аргентуму побудовано ІЧ спектри та показано, що теоретичні дані добре узгоджуються з експериментально одержаними.

Проаналізовано вплив стеричного фактора на синтез, будову та спектральні властивості одержаних комплексів.

Продемонстровано часо- та дозозалежний цитотоксичний ефект одержаних карбамідів щодо клітин лейкозу L1210S. Показано, що за тривалої інкубації диметил[(1,3-тіазол-2-іламіно)карбоніл]амідофосфат спричиняє зниження активності лейкозних клітин резистентних до дії цисплатину (L1210R).

Практичне значення одержаних результатів. Одержані комплекси нікелю, кобальту та купруму з фосфорильованими карбамідними лігандами, що містять екзодонорні фосфорильні групи, можуть бути використані для синтезу бі- та поліядерних гетерометалічних координаційних сполук.

Спрогнозований *in silico* за допомогою сучасного методу комп'ютерного віртуального скринінгу широкий спектр біологічної активності та експериментально підтверджений цитотоксичний ефект для лігандів карбамідного типу щодо клітин лейкозу L1210 вказує на перспективність подальшого дослідження біологічної дії фосфорильованих карбамідів з метою їх практичного застосування. Встановлені в роботі закономірності можуть бути використані для цілеспрямованого синтезу біологічно активних комплексів.

Комплекси лантанодів на основі N-[*bis*(диетиламіно)фосфорил]бензенсульфонаміду з 1,10-фенантроліном є перспективними речовинами для створення люмінесцентних матеріалів.

Одержані результати поглиблюють знання та сприяють подальшому вивченню бідентатно-хелатуючих фосфорильованих лігандів та комплексів на їх основі. Одержані результати можуть бути використані при підготовці практикумів та навчальних посібників з координаційної хімії.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальних досліджень, обробка та інтерпретація одержаних результатів виконані здобувачем особисто. Вибір напрямку досліджень, постановка мети та задач, обговорення та заключний аналіз одержаних результатів виконані спільно з науковим керівником, д.х.н., проф. В. М. Амірхановим. Синтез органічних лігандів проведено за участю с.н.с. В. А. Овчиннікова (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії). Люмінесцентні дослідження координаційних сполук проведені у співавторстві з науковою групою проф. П. Гавришевської (хімічний факультет, Вроцлавський університет, Польща) та м.н.с., к.х.н. Н.С. Карякою (хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Мас-спектрометричні дослідження проводили спільно з к.х.н., с.н.с. О.В. Севериновською (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, лабораторія мас-спектрометрії нанорозмірних систем). Квантово-механічні розрахунки проводили спільно з к.х.н., с.н.с. А.Г. Гребенюком (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, відділ квантової хімії та хімічної фізики наносистем). В окремих дослідженнях брали участь к.х.н., с.н.с. Т. Ю. Слива, к.х.н., доцент К.Є. Губіна (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет).

Апробація роботи. Результати дисертаційної роботи були представлені на таких конференціях: 4th International Chemistry Conference "Kyiv-Toulouse" (6-8 червня 2007, м. Тулуза); XXIII Міжнародна Чугаєвська конференція з координаційної хімії (4-7 вересня 2007, м. Одеса); IX всеукраїнська конференція

студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (14-16 травня 2008, м. Київ); XVII Українська конференція з неорганічної хімії (15-19 вересня 2008, м. Львів); Vth Scientific International Conference in Chemistry “Kyiv-Toulouse” (31 травня-4 червня 2009, м. Тулуза); XXIV Міжнародна Чугаєвська конференція з координаційної хімії (15-19 червня 2009, м. Санкт-Петербург); 6-th International Chemistry Conference “Kyiv-Toulouse” (30 травня - 1 червня 2011, м. Тулуза, Франція); Applied Physico-Inorganic Chemistry (2-7 жовтня 2011, м. Севастополь); VIIth International chemistry conference “Kyiv-Toulouse” (1-4 червня 2013, м. Київ); Всеукраїнська конференція з міжнародною участю “Фізика, хімія та технологія поверхні” та семінар Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали (13-15 травня 2015, м. Київ); VIIIth International chemistry conference “Kyiv-Toulouse” (1-4 червня 2015, м. Тулуза, Франція).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 6 статей і тези 11 доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація викладена на 166 сторінках друкованого тексту та складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (120 найменувань) та 5 додатків; містить 72 рисунка і 39 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність дослідження, сформульовані його мета і завдання, наукова новизна і практичне значення результатів, що виносяться на захист.

У першому розділі розглянуто специфіку координаційно-хімічних властивостей деяких представників карбамідних і сульфамідних лігандів та різноманітні аспекти практичного застосування координаційних сполук на їх основі. На підставі аналізу літературних даних можна стверджувати, що використання фосфорильованих сульфамідів і карбамідів (САФ та КАФ лігандів) в якості лігандних систем дозволяє одержувати цілу низку комплексів перехідних металів, які характеризуються різноманітною молекулярною та кристалічною будовою та мають широкий спектр корисних властивостей, що можуть бути використані при створенні матеріалів для сучасних технологій. Амполідентатний характер згаданих лігандів призводить до реалізації різних способів координації до центрального йону металу, що безпосередньо впливає на будову і властивості координаційних сполук на їх основі. Надзвичайно актуальним залишається питання вивчення впливу природи та особливостей будови замісників при функціональному хелатуючому фрагменті КАФ та САФ лігандів на їх координаційно-хімічні властивості.

У другому розділі наведені методики синтезу двох фосфорильованих карбамідних лігандів (диметил[(1,3-тіазол-2-іламіно)карбоніл]амідофосфату (H_2L^1) та диметил[(піридин-3-іламіно)карбоніл]амідофосфату (H_2L^2)) (рис. 1), а також їх натрієвих солей ($NaHL^{1,2}$) та комплексів деяких 3d-металів (таблиця 1).

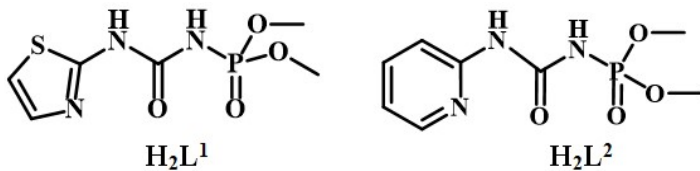


Рис. 1. Одержані ліганди карбамідного типу

Координаційні сполуки одержано за реакціями взаємодії нітратів або хлоридів перехідних металів з відповідними лігандами або їх солями NaHL у спиртових розчинах. Також у цьому розділі

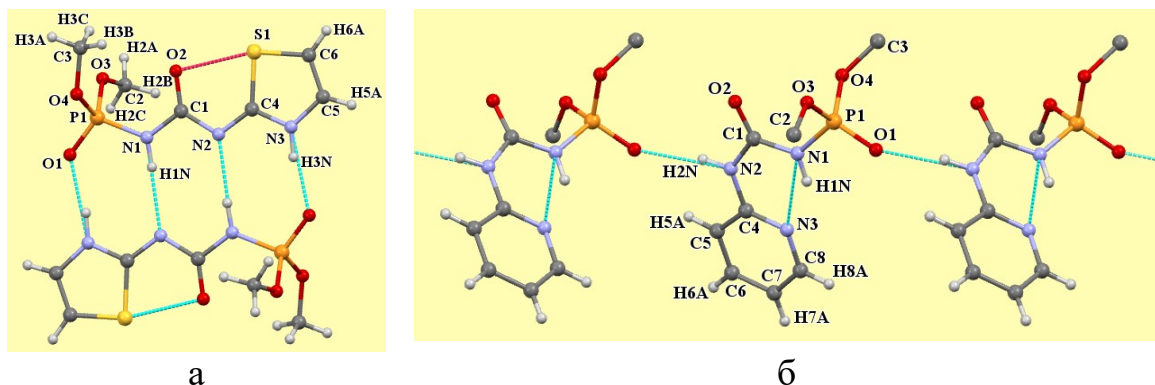
розглянуто фізико-хімічні методи дослідження, що були застосовані для ідентифікації одержаних сполук. Представлено результати досліджень синтезованих лігандів та їх натрієвих солей методами РСТА, ІЧ, ^1H та ^{31}P ЯМР спектроскопії, а також дослідження біологічної дії сполук H_2L^1 та H_2L^2 на клітини лейкозу L1210.

Таблиця 1

Координаційні сполуки деяких 3d-металів на основі одержаних карбамідних лігандів

Координаційні сполуки на основі H_2L^1	Координаційні сполуки на основі H_2L^2
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^1)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)_2\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$
$[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2]$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{HL}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	$[\text{Co}(\text{HL}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Методом повного рентгеноструктурного аналізу було встановлено будову лігандів H_2L^1 та H_2L^2 . Показано, що у випадку кристалічної структури H_2L^1 молекули поєднані у центросиметричні димери водневим зв'язком між атомом оксигену фосфорильної групи та атомом нітрогену гетероциклу. Другий водневий зв'язок утворюється між атомом нітрогену амідної групи та атомом гідрогену фрагменту $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})<$. За даними РСТА для ліганду H_2L^1 атом гідрогену локалізується (з різницевого синтезу Фуру'є) біля атому нітрогену гетероциклу. Така будова ліганду підтверджується аналізом довжин зв'язків в одержаній структурі. В ліганді спостерігається атрактивна взаємодія некоординованих атомів S і O (2.563 Å). Сам процес зв'язування молекул H_2L^1 у димер нагадує селективне молекулярне розпізнавання у біологічних системах за принципом «ключ-замок».

Рис. 2. Структура димеру $\{\text{H}_2\text{L}^1\}_2$ (а) та ланцюгова будова H_2L^2 (б)

Молекули H_2L^2 утворюють нескінченний ланцюг за допомогою міжмолекулярних водневих зв'язків між атомами оксигену фосфорильної групи та гідрогену карбамідної групи 2-амінопіридинового фрагменту (рис.2(б)).

Також в молекулі присутній внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок типу N(1)H(1N)⋯N(3). В обох структурах фосфорильна та карбонільна групи знаходяться в антиперипланарному положенні одна до одної, що є характерним для карбациламідофосфатів.

У молекулі диметил[(піридин-3-иламіно)карбоніл]амідфосфату (H_2L^2)

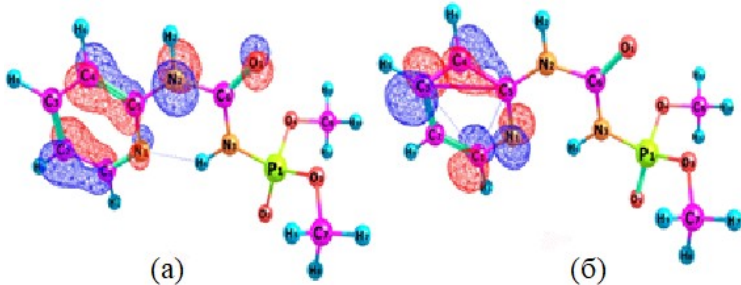


Рис. 3. Схеми орбіталей НОМО (а) - LUMO (б) для H_2L^2

електронна густина НОМО локалізується на зв'язках C=O та C-N, C-C та C-N піридинового кільця і частково на Р та атомі О фосфорильної групи. LUMO орбіталі розташовані на C=O та C-N зв'язках, C-C та C-N зв'язках піридинового кільця, як в НОМО. Розраховано значення $\Delta_{\text{НОМО-LUMO}} = 42753 \text{ cm}^{-1}$ (для V3LYP/6-

311++G(pd,f)) та 43061 cm^{-1} (для SBKJC базису). Схеми орбіталей НОМО-LUMO для H_2L^2 представлені на рис. 3.

Згідно результатів аналізу *in silico* з використанням комп'ютерної програми PASS для обох карбамідних лігандів виявлено широкий спектр біологічної дії, зокрема протипухлинну (antineoplastic) активність, та *in vitro* встановлено наявність цитотоксичної дії щодо лейкозних клітин L1210, що в сукупності зі слабкою гемолітичною активністю дозволяє зробити висновок про доцільність подальших біологічних досліджень сполук на основі даних лігандів.

У структурах всіх комплексів, з лігандами $H_2L^{1,2}$ як в нейтральній, так і в ацидоформі (таблиця 2), два фосфорильних ліганди координуються до центрального йону металу через атом нітрогену гетероцикла та атом оксигену карбонільної групи з *транс*- розташуванням кожної із них по відношенню одна до одної, формуючи екваторіальну площину (рис. 4).

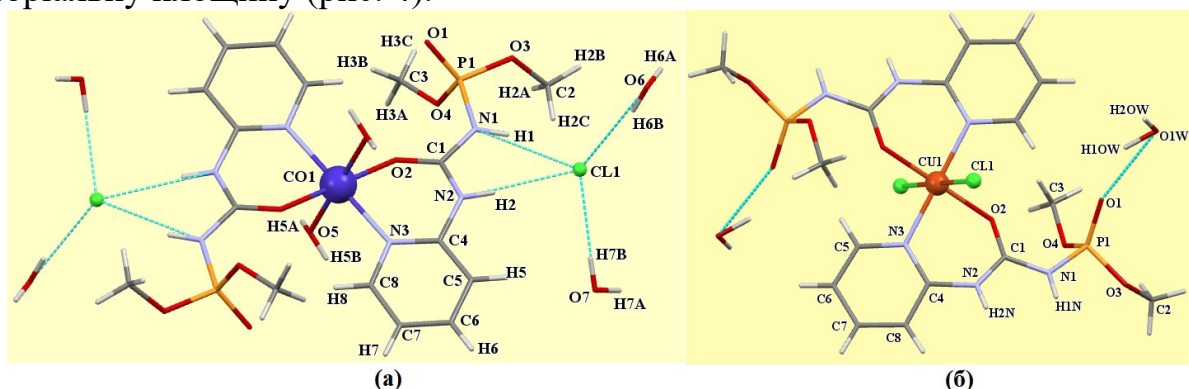


Рис. 4. Будова комплексів $[Co(H_2L^2)_2(H_2O)_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$ (а) та $[Cu(H_2L^2)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$ (б)

Виявилось, що такий спосіб координації є характерним для фосфорильних лігандів даного типу і не залежить від того, в якій формі (нейтральній чи депротонованій) ліганд входить до складу координаційної сфери.

Природа аксіальних лігандів визначається природою металу. Так, йони купруму мають високу спорідненість до галогенів, тому у даному випадку

координованими є йони хлору, тоді як в комплексах кобальту та нікелю аксіальні позиції зайняті молекулами води, а аніони хлору знаходяться у зовнішній сфері та беруть участь в утворенні водневих зв'язків.

Таблиця 2

Кристалграфічні дані та основні параметри уточнення досліджених структур

	Сингонія, Просторова група	a (Å) b (Å) c (Å)	α (°) β (°) γ (°)	V (Å ³), Z	Заключні R індекси
H₂L¹	моноклінна P2(1)/n	6.875 12.366 12.438	90 93.81 90	1055.1 4	0.0310
Co(H₂L¹) ₂ (H ₂ O) ₂ Cl ₂	моноклінна P2(1)/c	9.9371(5) 10.5521(7) 13.3773(8)	90 108.844(6) 90	1327.52(14) 2	0.0513
Co(H₂L¹) ₂ (CH ₃ OH) ₂ (ClO ₄) ₂	триклінна P1	7.372 12.099 18.966	93.63 92.05 101.30	1653.5 1	0.1147
Cu(HL¹) ₂	моноклінна P2(1)/c	12.481 10.322 8.368	90 96.40 90	1071.3 2	0.0298
Ni(HL¹) ₂ (H ₂ O) ₂ ·2H ₂ O	моноклінна C2/c	19.362(2) 8.344(3) 18.216(2)	90 104.868(3) 90	2844.4(11) 4	0.0330
H₂L²	моноклінна P2(1)/n	9.0379(9) 11.0226(12) 11.4901(10)	90 97.452(9) 90	1134.99(19) 4	0.0366
[Co(H₂L²) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·4H ₂ O	триклінна P1	7.630(13) 10.559(2) 10.779(3)	96.95(2) 107.11(2) 100.976(16)	800.1(3) 1	0.0441
[Cu(H₂L²) ₂ Cl ₂]·2H ₂ O	триклінна P1	7.6804(5) 8.1607(7) 12.4567(8)	98.192(6) 99.178(8) 115.234(8)	677.56(10) 1	0.0460
Co(HL²) ₂ (H ₂ O) ₂ ·4H ₂ O	моноклінна C2/c	19.3603(7) 8.3534(3) 18.2718(6)	90 104.734(4) 90	2857.82(17) 4	0.0306

Інтерпретація ІЧ спектрів сполук **H₂L¹** та **H₂L²** та їх натрієвих солей ускладнюється через наявність у лігандах амінотіазольного та амінопіридинового замісників, смуги поглинання яких лежать в одній області зі смугами C=O групи. Тому для коректного віднесення смуг в ІЧ спектрах даних карбамідів нами був застосований метод квантово-хімічного розрахунку. Експериментальні та розраховані положення смуг поглинання добре узгоджуються. В ІЧ спектрах «вільних» лігандів $\nu(\text{CO})$ розташована в області 1635 см⁻¹ для **H₂L¹** та 1730 см⁻¹ для

H_2L^2 . Значна різниця в положеннях смуг поглинання $\nu(\text{CO})$ лігандів обумовлюється їх існуванням в різних таутомерних формах.

Найбільш характеристичними і чутливими до способу координації для такого типу лігандів виявилися смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu(\text{P}=\text{O})$. В комплексах з лігандом в нейтральній формі смуги поглинання $\nu(\text{CO})$ знаходяться в області 1710-1640 cm^{-1} , а у комплексах з лігандом в ацидоформі спостерігається зсув даної смуги в низькочастотну область. Таким чином $\Delta\nu(\text{CO})$ у комплексах з H_2L складає 50-60 cm^{-1} , тоді як для комплексів з HL^- $\Delta\nu(\text{CO}) = 110-112 \text{ cm}^{-1}$.

Фосфорильна група участі в координації не бере, тому положення її смуг поглинання в ІЧ спектрах суттєво не змінюється. Для комплексів з нейтральним лігандом $\nu(\text{P}=\text{O})$ знаходяться в області 1275-1280 cm^{-1} . Для комплексів з лігандом в ацидоформі - в області 1185-1199 cm^{-1} .

Зсуви сигналів, що спостерігаються в ^1H та ^{31}P ЯМР спектрах натрієвих солей порівняно зі спектрами «вільних» карбамідних лігандів обумовлені перерозподілом електронної густини на фрагменті $\text{C}(\text{O})\text{NP}(\text{O})$ при депротонуванні: її зменшенням на атомах фосфору (сигнал в ^{31}P ЯМР спектрі зміщується в слабке поле) і збільшенням електронної густини на атомах гідрогену метокси груп, що призводить до сильнопольного зсуву даних сигналів в ^1H ЯМР спектрі.

У третьому розділі наведені методики синтезу двох фосфорильованих сульфамідних лігандів (N-[*bis*(диетиламіно)фосфорил]бензенсульфонаміду (HL^3) та N-(диморфолін-4-ілфосфорил)бензенсульфонаміду (HL^4)) (рис. 5), а також їх натрієвих солей ($\text{NaL}^{3,4}$), комплексів уранілу, деяких лантаноїдів та 3d-металів (таблиця 3).

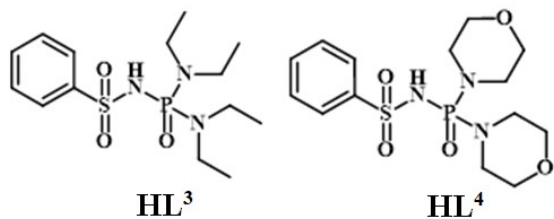


Рис. 5. Одержані ліганди сульфамідного типу

Координаційні сполуки перехідних металів одержано за реакціями взаємодії нітратів або хлоридів відповідних металів з САФ лігандами або їх солями $\text{NaL}^{3,4}$ у спиртових розчинах. Для ідентифікації синтезованих сульфамідів та сполук на їх основі були застосовані методи РСТА, ІЧ, (^1H , ^{31}P) ЯМР та електронної спектроскопії.

Таблиця 3

Координаційні сполуки деяких 3d-металів на основі одержаних карбамідних лігандів

Координаційні сполуки на основі HL^3	Координаційні сполуки на основі HL^4	Метал, додатковий ліганд
$\{\text{Ag}(\text{L}^3)\}_n$	$\{\text{Ag}(\text{L}^4)\}_n$	
$\text{M}(\text{L}^3)_2 \cdot \text{Lig}$	$\text{M}(\text{L}^4)_2 \cdot \text{Lig}$	$\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$; $\text{Lig} = \alpha, \alpha' \text{-bipy}, \text{Py}, \text{DMFA}$
$\text{UO}_2(\text{HL}^3)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{UO}_2(\text{HL}^4)_2(\text{NO}_3)_2$	
$\text{Ln}(\text{L}^3)_3$	$\text{Na}[\text{Ln}(\text{L}^4)_4]$	$\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Lu}$
$\text{Ln}(\text{L}^3)_3 \cdot \text{Lig}$		$\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$, $\text{Lig} = \alpha, \alpha' \text{-bipy}, \text{Phen}$
$\text{M}_4(\text{L}^3)_8(\text{H}_2\text{O})_4$		$\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$

За результатами рентгеноструктурного аналізу монокристалів було встановлено, що \mathbf{HL}^3 та \mathbf{HL}^4 мають молекулярну будову. В кристалах молекули лігандів \mathbf{HL}^3 та \mathbf{HL}^4 зв'язуються в нескінченні ланцюги міжмолекулярними водневими зв'язками за участі атомів кисню фосфорильної групи та атому гідрогену амідної групи $\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})$ фрагменту, а також численними слабкими контактами електростатичної природи за участі атомів кисню сульфонільної групи та протонів фенільних та аліфатичних замісників, а також морфолінових груп (рис. 6).

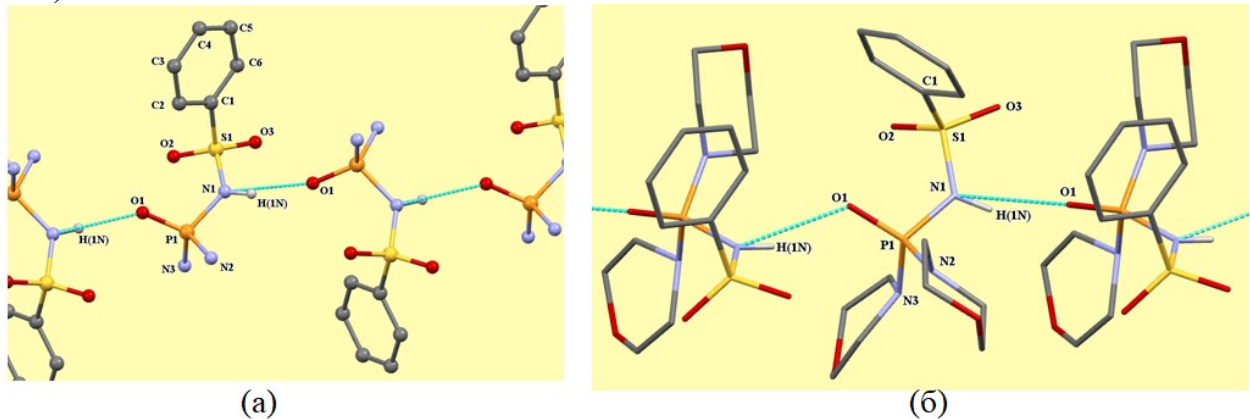


Рис. 6. Системи міжмолекулярних водневих зв'язків лігандів \mathbf{HL}^3 (а) та \mathbf{HL}^4 (б)

В ІЧ спектрах одержаних координаційних сполук на основі САФ лігандів смуги поглинання $\nu(\text{SO})$ та $\nu(\text{PO})$ зміщуються у низькочастотну область порівняно з відповідними смугами у спектрі ліганду ($\Delta\nu(\text{SO}) = 70\text{-}90 \text{ см}^{-1}$; $\Delta\nu(\text{PO}) = 15\text{-}68 \text{ см}^{-1}$). На депротонований стан ліганду у складі комплексу вказує також відсутність смуги поглинання $\nu(\text{NH})$ в області $2900\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$, яка наявна у спектрах \mathbf{HL}^3 та \mathbf{HL}^4 .

У ^1H ЯМР спектрах синтезованих комплексів лантану, лютецію та аргентуму в розчині $\text{DMSO-}d_6$ спостерігаються кілька груп сигналів: сигнали протонів етильних фрагментів \mathbf{HL}^3 в області $0.64 - 2.86$ м.ч., та морфолінових замісників у \mathbf{HL}^4 в області $2.80 - 3.40$ м.ч., а також мультиплети в слабкопольній області ($7.0 - 8.0$ м.ч.), що відповідають протонам фенільного замісника у складі обох лігандів. Сигнали протонів аліфатичних груп у спектрах комплексів зазнають сильнопольного зсуву відносно аналогічних сигналів для NaL . Аналіз їх інтегральних інтенсивностей підтверджує запропонований склад комплексів.

Досить інформативними виявились ЯМР спектри на ядрах ^{31}P , оскільки хімічні зсуви та мультиплетність сигналів залежать від природи замісника та кількості резонуючих ядер, що зв'язані з атомом фосфору. Слабкопольний зсув сигналів в спектрах ^{31}P натрієвих солей NaL^3 та NaL^4 в порівнянні зі спектрами нейтральних лігандів ($\Delta\delta = 3.5$ м.ч. та $\Delta\delta = 0.6$ м.ч., відповідно) може обумовлюватися перерозподілом електронної густини в хелатному вузлі при депротонуванні ліганду та відповідним їй зменшенням на атомах фосфору.

Вивчення електронних спектрів дифузного відбиття кристалічних зразків координаційних сполук неодиму складу $\text{Nd}(\text{L}^3)_3\text{Phen} \cdot \text{PrOH}$ та $\text{Na}[\text{Nd}(\text{L}^4)_4]$ в області надчутливого переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{5/2}$ ($560\text{-}610 \text{ нм}$) показало, що положення та розподіл інтенсивностей смуг відповідає октакоординованому йону неодиму.

Кристалографічні дані та основні параметри уточнення досліджених структур

	Сингонія, Просторова група	a (Å) b (Å) c (Å)	α (°) β (°) γ (°)	V (Å ³), Z	R фактор
HL³	моноклінна P2(1)/n	10.1911(2) 33.7250(11) 10.8284(3)	90.00 100.304(2) 90.00	3661.64(17) 8	0.0911
{AgL ³ } _n	моноклінна P2(1)/c	9.2211(2) 17.9073(4) 11.4105(2)	90 100.598(2) 90	1852.02(7) 4	0.0509
Lu(L ³) ₃	Гекса- гональна R3	22.0475(7) 22.0475(7) 9.9007(3)	90.00 90.00 120.00	4167.9(2) 3	0.0204
Nd(L ³) ₃ Phen· ¹ PrOH	триклінна P1	12.9902(5) 14.1139(4) 21.6152(6)	85.329(2) 84.328(3) 64.317(3)	3550.7(2) 2	0.0428
[Co ₄ (L ³) ₈ (H ₂ O) ₄]·2CH ₃ OH	триклінна P1	12.568(3) 17.992(7) 19.992(4)	100.11(2) 94.280(17) 108.93(3)	4167(2) 2	0.0770
Co(L ³) ₂ α, α' -bipy	триклінна P1	12.1771(10) 12.7077(10) 17.2240(13)	71.741(7) 73.610(7) 68.543(7)	2312.9(3) 2	0.0660
Cu(L ³) ₂ (Py) ₂	триклінна P1	9.0900(5) 10.6025(5) 12.3930(6)	107.109(4) 94.214(4) 97.549(4)	1123.69(10) 2	0.0382
UO ₂ (HL ³) ₂ (NO ₃) ₂	триклінна P1	9.002 9.201 13.276	108.40 93.38 92.29	1039.6 2	0.0333
HL⁴	триклінна P1	9.588 9.906 10.013	100.49 95.92 104.38	894.8 1	0.0675
{Na[Nd(L ⁴) ₄]} _n	кубічна Pm3n	22.943(5) 22.943(5) 22.943(5)	90.000(5) 90.000(5) 90.000(5)	12077(5) 6	0.0803
Cu(L ⁴) ₂ (Py) ₂ ·2H ₂ O	моноклінна P2(1)/c	12.2719(6) 19.7064(8) 10.4613(5)	90 108.887(5) 90	2393.69(19) 4	0.0461
Ni(L ⁴) ₂ (DMFA) ₂	триклінна P1	9.241 10.701 12.778	111.39 105.39 97.28	1098.6 2	0.0306
UO ₂ (HL ⁴) ₂ (NO ₃) ₂	триклінна P1	8.143 9.499 14.623	104.11 93.49 108.14	1030.8 2	0.0239

Обидва ліганди утворюють комплекси складу $\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}$ та $\text{LnL}_3 \cdot \alpha, \alpha' \text{-bipy}$, $\text{M}(\text{L}^4)_2 \cdot \text{Lig}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$; $\text{Lig} = \alpha, \alpha' \text{-bipy}, \text{Py}, \text{DMFA}$) (таблиця 3), в яких аніони сульфоніламідофосфатів координовані до центрального іону металу у бідентатно-хелатний спосіб через один з атомів кисню сульфонільної та атом кисню фосфорильної груп з формуванням шестичленного металоциклу. Молекули α, α' -дипіридилу, 1,10-фенантроліну та інших додаткових лігандів доповнюють координаційну сферу центрального йону до 8 у випадку лантаноїдів та до 6 для $3d$ -металів.

На прикладі синтезованих сульфамідів наглядно простежується вплив стеричного фактору на координаційно-хімічні властивості лігандів та, як наслідок, на будову комплексів (таблиця 4). Через стеричні ускладнення, створені завдяки наявності етильних замісників біля атому фосфору, з лігандом HL^3 не вдалося отримати *тетракіс*-комплекси лантаноїдів. Тоді, як *трис*-комплекси РЗЕ навпаки вдається отримати тільки з лігандом HL^3 завдяки наявності в їх будові розгалужених замісників, котрі достатньо сильно екранують центральний йон РЗЕ і запобігають утворенню міжмолекулярних контактів. До того ж, стеричні ускладнення, що створюють етильні замісники ліганду HL^3 дозволили одержати молекулярний комплекс лантаноїду з нехарактерним для них низьким координаційним числом: КЧ Lu^{3+} в $\text{Lu}(\text{L}^3)_3$ дорівнює 6.

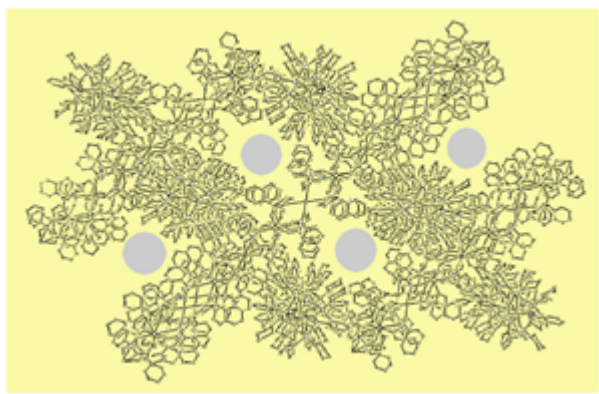


Рис. 7. Мотив упаковки комплексу $\{\text{Na}[\text{Nd}(\text{L}^4)_4]\}_n$ (проекція вздовж осі z)

У структурі $\{\text{AgL}^3\}_n$ вперше для сульфамідного ліганду зафіксовано одразу два способи координації: ліганд координований до йону аргентуму бідентатно-хелатно через атоми кисню фосфорильної та сульфамідної груп з додатковою містковою координацією через атом нітрогену до сусіднього атому аргентуму, утворюючи 1D полімерний ланцюг вздовж осі c (рис. 8).

Утворення тетраядерного комплексу $\text{Co}_4(\text{L}^3)_8(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ є класичним прикладом спонтанної самоорганізації-самозбірки (рис. 9).

З іншого боку, на основі диморфолін[фенілсульфоніл]амідофосфату (HL^4) вдалося одержати *тетракіс*-комплекси складу $\{\text{Na}[\text{Nd}(\text{L}^4)_4]\}_n$ з полімерною будовою, що є типовою для подібних аніонних комплексів з катіоном натрію. Цікаво, що кристалічна структура даного комплексу містить значні за об'ємом порожнини (790 \AA^3) (рис. 7), причому методом термогравіметричного аналізу показано відсутність у них молекул розчинника.

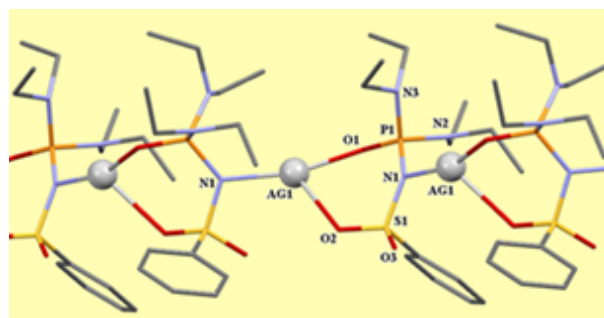


Рис. 8. Будова 1-D полімеру $\{\text{AgL}^3\}_n$

Наявність у спектрі збудження люмінесценції комплексу $\text{Eu}(\text{L}^3)_3 \cdot \text{Phen}$ широкої смуги в діапазоні 250–350 нм вказує на ефективний механізм переносу енергії з лігандів на йон Європію (рис. 11 (а), рис. 12 (а)).

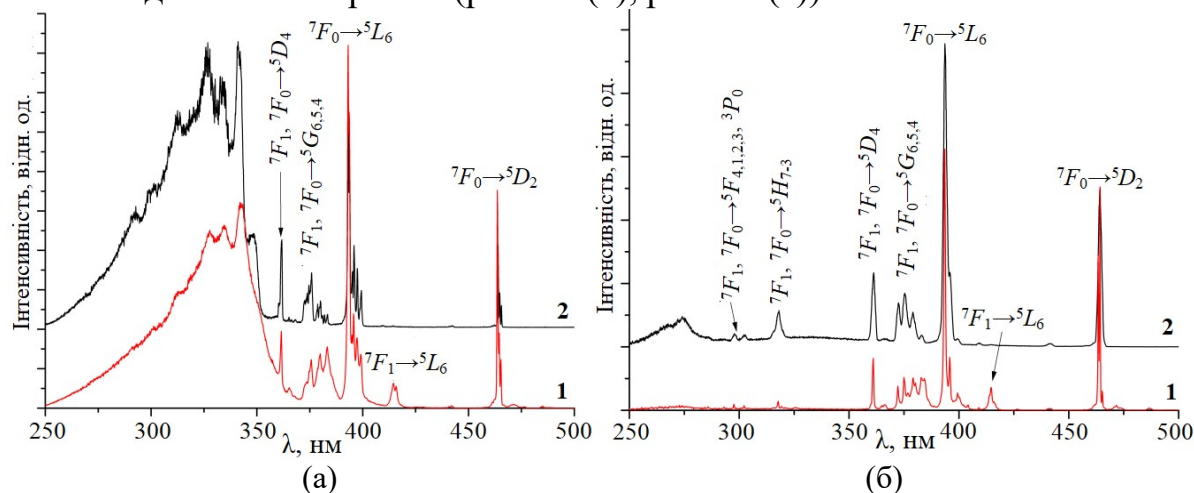


Рис. 11. Спектри збудження люмінесценції твердих зразків комплексів $\text{Eu}(\text{L}^3)_3 \cdot \text{Phen}$ (а) та $\text{Na}[\text{Eu}(\text{L}^4)_4]$ (б) (1- при 300 К, 2 – при 77 К)

При опромінуванні комплексів на довжині хвилі максимуму поглинання синглет-синглетного переходу САФ ліганду ($\lambda_{36} = 270 - 290$ нм) спостерігалась характерна для йону Європію люмінесценція. Одержані спектри складаються з вузьких смуг випромінювання, що відповідають переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) у йоні Eu^{3+} (рис. 12).

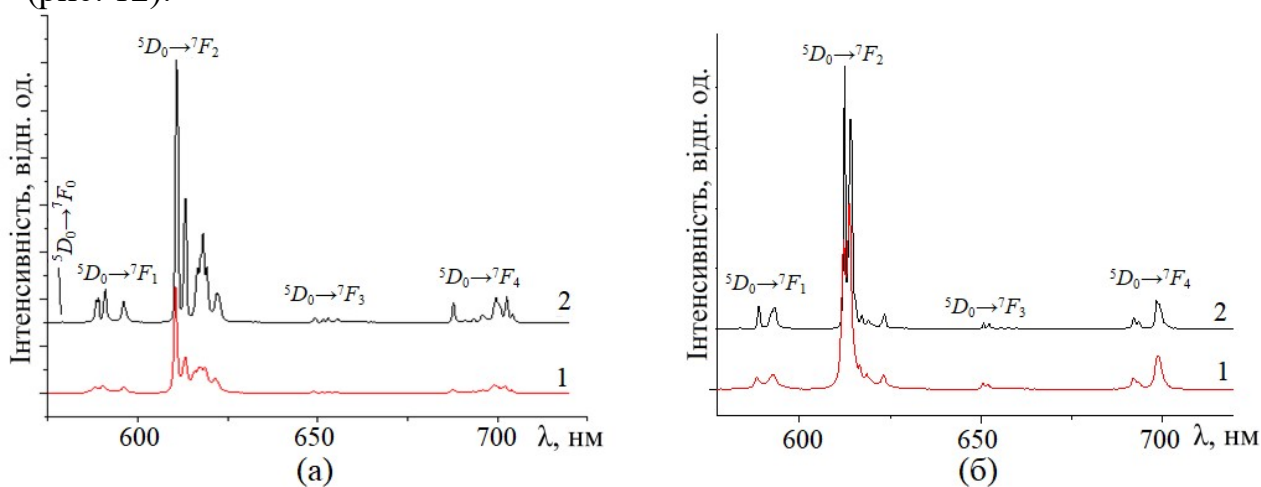


Рис. 12. Спектри емісії твердих зразків комплексів Європію: а - $\text{Eu}(\text{L}^3)_3 \cdot \text{Phen}$, б - $\text{Na}[\text{Eu}(\text{L}^4)_4]$ (1- при 300 К, 2 – при 77 К)

Найбільшою за інтенсивністю в спектрах люмінесценції досліджуваних комплексів є смуга переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, що є типовим для відомих аналогічних комплексів з КАФ та САФ лігандами та вказує на низьку симетрію найближчого координаційного оточення йону Європію. Червоно-оранжеве співвідношення $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ для комплексів $\text{Eu}(\text{L}^3)_3 \cdot \text{Phen}$ і $\text{Na}[\text{Eu}(\text{L}^4)_4]$ дорівнює 6.5 та 7.3 при 300 К, відповідно, та лежить у межах, що фіксуються для аналогічних комплексів з КАФ та САФ лігандами.

Для обох комплексів при їх збудженні УФ світлом спостерігається також 5D_1 люмінесценція (рис. 13), але її інтенсивність, порівняно з 5D_0 емісією є дуже малою.

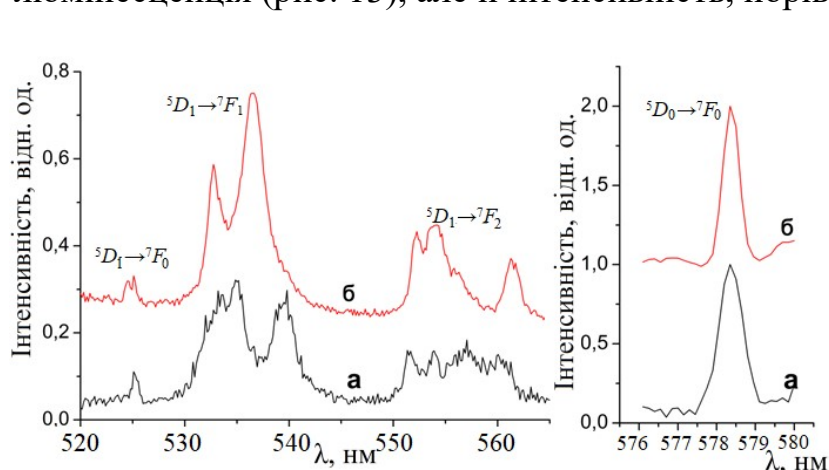


Рис. 13. Спектри 5D_1 люмінесценції та смуга переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ при 300 К для комплексу $\text{Eu}(\text{L}^3)_3 \cdot \text{Phen}$ (а) та $\text{Na}[\text{Eu}(\text{L}^4)_4]$ (б)

$\text{Na}[\text{Eu}(\text{L}^4)_4]$ ($\lambda_{36} = 394$ нм) - 1.36 мс (300 К) і 1.32 мс (77 К).

Час життя 5D_0 -люмінесценції комплексів європію $\text{Eu}(\text{L}^3)_3 \cdot \text{Phen}$ та $\text{NaEu}(\text{L}^4)_4$ (τ_{exp}) при 300 та 77 К вимірювали після збудження синглет-синглетного переходу САФ ліганду. Криві спаду інтенсивності люмінесценції мають моноекспоненціальний характер. Значення часу життя люмінесценції $\text{Eu}(\text{L}^3)_3 \cdot \text{Phen}$ ($\lambda_{36} = 343$ нм) - 1.44 мс при 300 К і 1.50 мс при 77 К, а для

У четвертому розділі проведено порівняльний аналіз структурно-спектральних характеристик одержаних сполук з метою встановлення взаємозв'язку між будовою лігандів, способом їх координації до центрального йону, структурою одержаних комплексів та їх спектральними властивостями. З метою детального визначення внеску різних міжмолекулярних взаємодій у загальну кристалічну структуру досліджуваних карбамідів і сульфамідів для молекул $\text{H}_2\text{L}^{1,2}$ та $\text{HL}^{3,4}$ було згенеровано поверхні Хіршфельда (поверхні d_{norm}). Аналіз розподілу міжмолекулярних взаємодій за графіками «відбитків пальців» показав, що для лігандів сульфамідного типу переважають $\text{H} \cdots \text{H}$ взаємодії і повністю відсутні $\text{N} \cdots \text{H}$ контакти, що відрізняє їх від карбамідних лігандів, в яких представлені всі типи міжмолекулярних взаємодій, значна частка яких припадає на водневі зв'язки ($\text{O} \cdots \text{H}$). Детально проаналізовано вплив стеричного фактора на синтез, будову та властивості одержаних комплексів та запропоновано шляхи впливу на спектральні властивості комплексів європію та області подальшого використання синтезованих координаційних сполук.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено методики синтезу та виділено в індивідуальному стані два ліганди - фосфорильовані карбаміди, що містять 2-амінотіазольний та 2-амінопіридинний фрагменти та два фосфорильованих сульфамідних ліганди, їх натрієві солі та 42 комплекси на їх основі.
2. Показано часо- та дозозалежний цитотоксичний ефект для синтезованих фосфорильованих карбамідів щодо клітин лейкозу.
3. Проведено повний рентгеноструктурний аналіз всіх синтезованих лігандів і 19 координаційних сполук на їх основі. Показано, що:

- у структурі диметил[(1,3-тіазол-2-іламіно)карбоніл]амідофосфату вперше для карбамідів зафіксовано зв'язування молекул у центросиметричний димер чотирма водневими зв'язками. Для 2-амінопіридинвмісного ліганду реалізується полімерна кристалічна будова;
 - фосфорильовані сульфамідні ліганди мають молекулярну структуру. Молекули лігандів зв'язуються в нескінченні ланцюги міжмолекулярними водневими зв'язками через атоми кисню фосфорильних груп та атоми гідрогену фрагментів SO_2NHPO ;
 - ліганди карбамідного типу координовані до йону металу бідентатно-циклічно через атоми кисню карбонільної групи та атом нітрогену гетероциклу як в нейтральному так і в монодепротонованому стані;
 - у кристалічній ґратці досліджених сполук присутні чисельні слабкі внутрішньо- та міжмолекулярні контакти;
 - встановлено, що у комплексах 3d-металів та лантаноїдів САФ ліганди координовані до центрального йону в ацидоформі (O,O')-бідентатно-хелатним способом через атоми кисню фосфорильної та сульфонільної груп;
 - показано, що для ліганду HL^3 внаслідок спонтанної самоорганізації-самозбірки є можливим утворення тетраядерного комплексу складу $[\text{Co}_4(\text{L}^3)_8(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$;
 - в комплексі аргентуму з N-[бис(диетиламіно)-фосфорил]бензолсульфонамідом вперше для САФ ліганду зафіксовано реалізацію відразу двох способів координації - через імідний атом нітрогену та атоми кисню хелатного фрагменту $\text{S}(\text{O})_2\text{NPO}$;
 - вперше встановлено монодентатну координацію через атом кисню фосфорильної групи САФ лігандів у молекулярній формі (у комплексах уранілу складу $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{HL}^{3,4})_2$).
4. Методом електронної, люмінесцентної спектроскопії та спектроскопії збудження люмінесценції для координаційних сполук европію з САФ лігандом в кристалічному стані визначено симетрію оточення ЦА.
5. На підставі квантово-хімічних розрахунків для всіх досліджених лігандів та комплексу аргентуму побудовано ІЧ спектри сполук та показано, що теоретичні дані добре узгоджуються з експериментально одержаними ІЧ-спектральними даними.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Шатрава, Ю.О.; Овчинніков, В.А.; Слива, Т.Ю.; Амірханов, В.М. Фосфорильовані ліганди сульфамідного типу. Синтез і властивості *n*-[бис(диетиламіно)фосфорил]бензолсульфонаміду і *n*-(диморфолін-4-ілфосфорил)-бензолсульфонаміду та деяких солей на їх основі. *Вісник КНУ імені Тараса Шевченка. Хімія*. **2008**, 47, 7-9. (Особистий внесок здобувача: синтез речовин, участь у проведенні досліджень, підготовка публікації).

2. Шатрава, Ю.О.; Овчинніков, В.А.; Слива, Т.Ю.; Амірханов, В.М.; Скопенко, В.В. Фосфорильовані карбаміди, що містять 2-амінотіазол та 2-амінопіридин - потенційні полідентатні ліганди. *Доповіді НАН України* **2009**, 5 (29),

179-185. (*Особистий внесок здобувача: синтез речовин, участь у проведенні досліджень, підготовка публікації*).

3. Shatrava, Iu.O.; Sliva, T.Yu.; Ovchynnikov, V.A.; Konovalova, I.S.; Amirkhanov, V.M. *catena*-Poly[neodymium(III)-bis[μ -N-(dimorpholinophosphoryl)benzenesulfonamidato]-sodium(I)-bis[μ -N-(dimorpholinophosphoryl)benzenesulfonamidato]]. *Acta Cryst.* **2010**, E66, m397-m398. (*Особистий внесок здобувача: синтез речовин, вирощування монокристалів, участь у проведенні досліджень, обробка та попередній аналіз експериментальних даних, підготовка публікації*).

4. Shatrava, I.O.; Severinovskaya, O.V.; Ostapchuk, A.M.; Ovchynnikov, V.A.; Amirkhanov, V.M. Laser desorption/ionization (LDI MS) of polymeric silver(I) coordination compound based on N-[bis(diethylamino)phosphoryl]benzene sulfonamide. *Chem. Phys. Tech. of Surface* **2016**, 6 (4), 31-34. (*Особистий внесок здобувача: синтез речовин, участь у проведенні досліджень, підготовка публікації*).

5. Shatrava, Iu.; Ovchynnikov, V.; Gubina, K.; Shishkina, S.; Shishkin, O.; Amirkhanov, V. Varieties in structures of Co(II), Ni(II) and Cu(II) coordination compounds based on dimethyl pyridin-2-ylcarbamoylphosphoramidate. *Struct. Chem.* **2016**, 28, 1413-1425. (*Особистий внесок здобувача: синтез речовин, вирощування монокристалів, участь у проведенні досліджень, обробка та попередній аналіз експериментальних даних, підготовка публікації*).

6. Shatrava, Iu.O.; Ovchynnikov, V.A.; Gubina, K.E.; Sliva, T.Yu.; Severinovskaya, O.V.; Grebenyuk, A.G.; Shishkina, S.V.; Amirkhanov, V.M. Coordination mode of N-[bis(diethylamino)phosphoryl]benzenesulfonamide ligand in Lu(III) and Ag(I) complexes. Mass spectra, thermal properties and DFT calculations. *Polyhedron* **2018**, 139, 98-106. (*Особистий внесок здобувача: синтез речовин, вирощування монокристалів, участь у проведенні досліджень, обробка та попередній аналіз експериментальних даних, підготовка публікації*).

7. Шатрава, Ю.О.; Зновьяк, Е.А.; Овчинников, В.А.; Амирханов, В.М. Фосфорилированные мочевины и координационные соединения на их основе, Тези доповідей, XXIII міжнародної Чугаєвської конференції з координаційної хімії, Одеса, Україна, 4-7 вересня, 2007; с.749.

8. Shatrava, I.O.; Amirkhanov, V.M. Molecular structure and properties of 3d- and 4f-metal complexes with derivatives of phosphoryl sulfonamides, Book of abstracts, 4th International Chemistry Conference "Toulouse - Kyiv", Toulouse, France, 6-8 June, 2007; p 43.

9. Шатрава, Ю.О. Координаційні сполуки 3d-металів на основі фосфорильованих карбамідів, Тези доповідей дев'ятої всеукраїнської конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", Київ, Україна, 14-16 травня, 2008; с. 49.

10. Шатрава, Ю.О.; Овчинников, В.А.; Амирханов, В.М. Синтез та дослідження моно- і поліядерних координаційних сполук на основі сульффонфосфортриамідних лігандів, Тези доповідей XVII Української конференції з неорганічної хімії, Львів, Україна, 15-19 вересня, 2008; с. 124.

11. Stadnik, S.; Shatrava, I.; Ovchynnikov, V.; Amirkhanov, V. Coordination compounds of 3d-metals based on phosphotylated carbamides with pyridine substitutes,

Book of abstracts, Vth Scientific International Conference in Chemistry “Toulouse - Kyiv”, Toulouse, France, 31 May - 4 June, 2009; p. 62.

12. Амирханов, В.М.; Стадник, С.А.; Шатрава, Ю.А.; Овчинников, В.А. Координационные соединения *3d*-металлов на основе фосфорилированных карбамидов с пиридиновыми заместителями, Тези доповідей XXIV міжнародної Чугаєвської конференції з координаційної хімії, м. Санкт-Петербург, Росія, 15-19 червня, 2009; с. 224-225.

13. Amirkhanov, V.; Moroz, O.; Znovjyak, K.; Trush, E.; Shatrava, Iu.; Sliva, T.; Trush, V.; Ovchynnikov, V. Comparative analysis of coordination ability of carbacylamidophosphate (CAPH) and Sulfonylamidophosphate (SAPH) type ligands, Abstract book, 6-th International Chemistry Conference “Toulouse - Kyiv”, Toulouse, France, 30 May – 1 June, 2011; p. 32.

14. Moroz, O.V.; Znovjyak, K.O.; Litsis, O.O.; Shatrava, I.A.; Sliva, T.Yu.; Trush, V.A.; Ovchynnikov, V.A.; Amirkhanov, V.M. Coordination ability of carbacylamidophosphate (CAPH) and sulfonylamidophosphate (SAPH) type ligands towards lanthanides and *d*-metals, Abstract book Applied Physico-Inorganic Chemistry, Sevastopol, Ukraine, 2-7 October, 2011; p. 74.

15. Shatrava, Iu.; Ovchynnikov, V.; Amirkhanov, V. The influence of metal nature on coordination mode of sulfonylamidophosphate type ligand, Book of abstracts VIIth International chemistry conference “Kyiv-Toulouse”, Kyiv, Ukraine, 1-4 June, 2013; p. 42.

16. Shatrava, Iu.; Moroz, O.; Kariaka, N.; Grynyuk, I.; Prylutska, S.; Trush, V.; Ovchynnikov, V.; Sliva, T.; Amirkhanov, V. Structure and anticancer properties of some phosphoramidate type ligands, Book of abstracts VIIIth International chemistry conference “Toulouse - Kyiv”, Toulouse, France, 1-4 June, 2015; p. 103.

17. Shatrava, I.O.; Severinovskaya, O.V.; Ostapchuk, A.M.; Ovchynnikov, V.A.; Amirkhanov, V.M. Laser desorption/ionization (LDI MS) of polymeric silver(I) coordination compound based on N-[bis(diethylamino)phosphoryl]benzene sulfonamide, Тези доповідей Всеукраїнської конференції з міжнародною участю “Фізика, хімія та технологія поверхні” та семінару «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали», Київ, Україна, 13-15 травня, 2015; с. 210.

АНОТАЦІЯ

Шатрава Ю.О. Координаційно-хімічні властивості деяких фосфорильованих карбамідів і сульфамідів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена синтезу та вивченню координаційно-хімічних властивостей окремих представників фосфорильованих карбамідів (КАФ) і сульфамідів (САФ), встановленню взаємозв'язку між будовою лігандів та складом і властивостями координаційних сполук на їх основі. Синтезовано та виділено в індивідуальному стані 42 нові координаційні сполуки перехідних металів. Комплекси

досліджено методами ІЧ, ЯМР (^1H та ^{31}P), електронної та люмінесцентної спектроскопії, термогравіметричного та рентгеноструктурного аналізу. В результаті дослідження вперше було зафіксовано три нові типи координації КАФ та САФ лігандів та встановлено взаємозв'язок між природою замісників біля атомів сульфуру/карбону і фосфору хелатуючого фрагменту та способом координації лігандів до центрального йону металу. Показано, що досліджувані КАФ ліганди координуються бідентатно через атом кисню карбонільної групи і атом нітрогену гетероциклу з утворенням шестичленного металоциклу як у нейтральній, так і в ацидоформі. На прикладі комплексів з фосфорильованими сульфамідами вдалося простежити вплив стеричного фактору на координаційно-хімічні властивості лігандів та будову комплексів. Вперше в межах одного комплексу $\{\text{AgL}^3\}_n$ зареєстрована бідентатно-хелатна та бідентатно-місткова координація сульфамідних лігандів до йону аргентуму та монодентатна координація САФ лігандів в молекулярній формі у комплексах складу $\text{UO}_2(\text{HL}^{3,4})_2(\text{NO}_3)_2$. Для кристалічних координаційних сполук Європію $\text{Eu}(\text{L}^3)_3 \cdot \text{Phen}$ та $\text{Na}[\text{Eu}(\text{L}^4)_4]$ на основі аналізу спектрів люмінесценції запропоновано симетрію оточення центрального атому та визначено часи життя збудженого стану (1.44 мс та 1.3 мс, відповідно).

Виявлено, що одержані КАФ ліганди проявляють часо- та додозалежний цитотоксичний ефект щодо клітин лейкозу L1210.

Ключові слова: фосфорильовані карбаміди, сульфаміди, координаційні сполуки лантаноїдів, КАФ, САФ, спектроскопія, кристалічна будова, люмінесценція, НОМО, LUMO.

АННОТАЦІЯ

Шатрава Ю.А. Координационно-химические свойства некоторых фосфорилированных карбамидов и сульфамидов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2021.

Диссертация посвящена синтезу и исследованию координационно-химических свойств отдельных представителей фосфорилированных карбамидов (КАФ) и сульфамидов (САФ), установлению взаимосвязи между строением лигандов и составом, а также свойствами координационных соединений на их основе. Синтезированы и выделены в индивидуальном состоянии 42 новых комплекса переходных металлов. Соединения изучены методами ИК, ЯМР (^1H и ^{31}P), электронной и люминесцентной спектроскопии, термогравиметрии и рентгеноструктурного анализа. В результате исследования впервые были зафиксированы три новых типа координации КАФ и САФ лигандов и установлена взаимосвязь между природой заместителей у атомов серы/углерода и фосфора хелатирующего фрагмента и способом координации лигандов к центральному иону металла. Показано, что изученные КАФ лиганды как в нейтральной, так и в ацидоформе координируются к центральному атому бидентатно-циклично через атом кислорода карбонильной группы и атом азота гетероцикла с образованием

шестичленного металлоцикла. На примере комплексов с фосфорилированными сульфамидами удалось проследить влияние стерического фактора на координационные возможности лигандов и строение комплексов. Впервые для одного комплекса $\{AgL^3\}_n$ зарегистрирована бидентатно-хелатная и бидентатно-мостиковая координация сульфамидных лигандов к иону серебра, а также монодентатная координация САФ лигандов в молекулярной форме в комплексах состава $UO_2(HL)_2(NO_3)_2$. Для кристаллических комплексов европия состава $Eu(L^3)_3 \cdot Phen$ и $Na[Eu(L^4)_4]$ на основе анализа спектров люминесценции определены симметрия ближайшего окружения центрального атома и времена жизни возбужденного состояния (1.44 мс и 1.3 мс, соответственно).

Выявлено, что КАФ лиганды проявляют время- и дозозависимый цитотоксический эффект в отношении лейкозных клеток L1210.

Ключевые слова: фосфорилированные карбамиды, сульфамиды, координационные соединения лантаноидов, КАФ, САФ, спектроскопия, кристаллическая структура, люминесценция, НОМО, LUMO.

SUMMARY

Shatrava Yu.O. Coordination - chemical properties of some phosphorylated ureas and sulfamides. – Manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of Chemical Sciences by specialty 02.00.01 – Inorganic Chemistry. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, MES of Ukraine, Kyiv, 2021.

One of the promising areas of development of modern coordination chemistry is the creation of new ampolydentate ligands that are able to form kinetically, thermodynamically and thermally stable metal complexes with valuable properties. Due to phosphoryl group has a high affinity for most metals, phosphoryl-containing ligands attract a special attention of researchers in the synthesis of new metal complexes for modern technologies.

One way to create the new ligand systems is to modify the structure of known classes of ligands, which already have a wide and diverse application. The substitution of carbon atoms in the structure of widely used β -diketones by heteroatoms leads to the formation of their structural analogues - carbacyl- and sulfonylamidophosphates, which have recently proved to be powerful ligand systems. The possibility of varying the nature and size of the substituents at the functional core allows obtaining new complexes with potentially useful properties.

The aim of this work was to trace the relationship between the structure of ligands, the method of their coordination to transition metal ions, the structure of the resulting complexes and their properties. Two representatives of phosphorylated ureas - (CAPH) ligands, containing 2-aminothiazole and 2-aminopyridine fragments, and two phosphorylated sulfamide (SAPH) ligands, which differ by nature of substituents near the phosphorus atom, were synthesized. In the structure of dimethyl[(1,3-thiazol-2-ylamino)carbonyl]amidophosphate, the binding of molecules to a centrosymmetric dimer by four hydrogen bonds was recorded for the first time for urea derivatives. For 2-

aminopyridine-containing ligand a polymeric structure is realized.

As a result of the study, three new types of coordination mode for CAPH and SAPH ligands were found for the first time:

1) the [dimethyl[(1,3-thiazol-2-ylamino)carbonyl]-amidophosphate (H_2L^1) and dimethyl-[(pyridin-3-ylamino)carbonyl]amidophosphate (H_2L^2)) are coordinated in bidentate manner *via* the carbonyl oxygen and the nitrogen atom of heterocycle with the formation of a six-membered chelated metacycle in both neutral and acid form.

2) *bidentate-bridge coordination* for N-[bis(diethylamino)phosphoryl]benzenesulfonamide (HL^3) to the silver ion *via* the oxygen atoms of the phosphoryl group and amide nitrogen atoms, resulting formation of polymer one-dimensional chains $\{AgL^3\}_n$;

3) *monodentate* coordination of SAPH ligands in molecular form *via* the oxygen atom of the phosphoryl group was registered (in $UO_2(HL^{3,4})_2(NO_3)_2$ complexes).

As a result of biological studies the time- and dose-dependent cytotoxic effect of the urea obtained on L1210 leukemia cells was demonstrated.

In this study it was possible to trace the influence of steric factor on the coordination capabilities of sulfamide-type ligands and the structure of complexes. Due to steric peculiarities created by the presence of shielding ethyl substituents near the phosphorus atom, which are able to prevent the formation of intermolecular contacts, it was not possible to obtain *tetrakis*-lanthanide complexes with the HL^3 ligand. In addition, the steric complications that create ethyl substituents allowed obtaining a molecular *tris*-complex of lanthanide $Lu(L^3)_3$ with an uncharacteristic low coordination number Lu^{3+} 6.

On the other hand, the spatial structure of dimorpholine[phenylsulfonyl]-amidophosphate (HL^4) allowed to obtain *tetrakis*-complexes of the composition $\{Na[Nd(L^4)_4]\}_n$ with a polymer structure that is typical for similar anionic complexes with sodium cation. The crystal structure of this complex contains large pores (790 \AA^3), and the thermogravimetric analysis showed the absence of solvent molecules.

Upon UV light photoexcitation, the europium complexes $Eu(L^3)_3 \cdot Phen$ and $Na[Eu(L^4)_4]$ show bright red luminescence with an emission lifetime of 1.44 ms and 1.3 ms.

Thermogravimetric studies of all complexes showed their thermal stability up to 200°C , which opens new opportunities for practical use of the compounds obtained.

Keywords: phosphorylated ureas, sulfamides, lanthanides coordination compounds, CAPH, SAPH, spectroscopy, crystal structure, luminescence, HOMO, LUMO.