

**КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТИ МЕТАЛІВ
ЯК СТРУКТУРНІ БЛОКИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ
ПОЛІАДЕРНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК**

Розглянуто деякі координаційно-хімічні властивості лігандів карбаціламідодифосфатного (КАФ) типу – P,N-заміщених структурних аналогів β-дикетонів. Показано, що координаційно ненасичені комплекси d- та f-металів складу ML₂ або ML₃ (де M – d- або f-метал, L – КАФ ліганд у депротонованому стані) можуть бути використані як структурні блоки для створення бі-, тетра- та поліядерних сполук.

Some of coordination chemical properties of carbacylamidophosphate (CAPH) type ligands – P, N-substituted structural analogues of β-diketones - are presented. It has been shown, that unsaturated d- and f-metals complexes of the composition ML₂ or ML₃ (were M – d- or f-metal ion, L – CAPH ligand in deprotonated form) may be used as building blocks for the synthesis of bi-, tetra- and polynuclear compounds.

Останні десятиріччя систематично збільшується кількість робіт, присвячених синтезу, вивченню властивостей і будови фосфоровмісних сполук. Це зумовлено зростанням значення останніх у різноманітних сферах життя та виробництва, перш за все в біології, фармакології, медицині. Особливе місце, на наш погляд, посідають численні представники карбаціламідодифосфатів (КАФ) – сполук, що мають у своєму складі цікавий функціональний фрагмент – C(O)N(H)P(O)=. З одного боку, карбаціламідодифосфати фактично є P-, N-заміщеними аналогами таких широковідомих бідентатно-хелатуючих лігандів, як β-дикетони, комплекси, на основі яких уже давно широко використовуються [10; 2–5]. З іншого боку, наявність у структурі КАФ фосфорильної групи, що має велику спорідненість до йонів багатьох металів, слабо кисла природа амідного атома гідрогену, що передбачає можливість існування КАФ сполук як у нейтральній, так і депротонованій формі, зумовлюють цікаві координаційно-хімічні властивості, не притаманні β-дикетонам. На сьогодні "класичні" моноядерні координаційні сполуки КАФ лігандів досліджено достатньо докладно. Розроблено оптимальні методи синтезу цих сполук, вивчено структури, спектральні та хімічні властивості [6].

Попередні дослідження показали, що сполуки металів загальної формули ML_n (де M – метал, L – ліганд), до складу яких КАФ ліганд входить у депротонованій формі, є координаційно ненасиченими та схильні до координації додаткових лігандів або до утворення бі- та поліядерних координаційних сполук. Це означає, що фактично карбаціламідодифосфати металів можна використовувати як структурні блоки для цілеспрямованого синтезу багатоядерних комплексів, які можуть бути основою для створення сучасних матеріалів з корисними магнітооптичними властивостями. У представленій роботі розглянуто основні результати, одержані на сьогодні в цьому напрямку.

З метою дослідження структурних змін, які відбуваються за депротонування КАФ лігандів, було вивчено будову солей лужних металів і талію в кристалічному стані. Виявилось, що натрієва і талієва солі [8] кристалізуються у вигляді центросиметричних димерів, що утворюються за участю місткових атомів кисню фосфорильних груп. Ці димери, у свою чергу, є структурними одиницями нескінченних полімерних ланцюгів, утворених за рахунок додаткових контактів іонів металів з електровід'ємними атомами нітрогену та кисню КАФ лігандів (рис. 1).

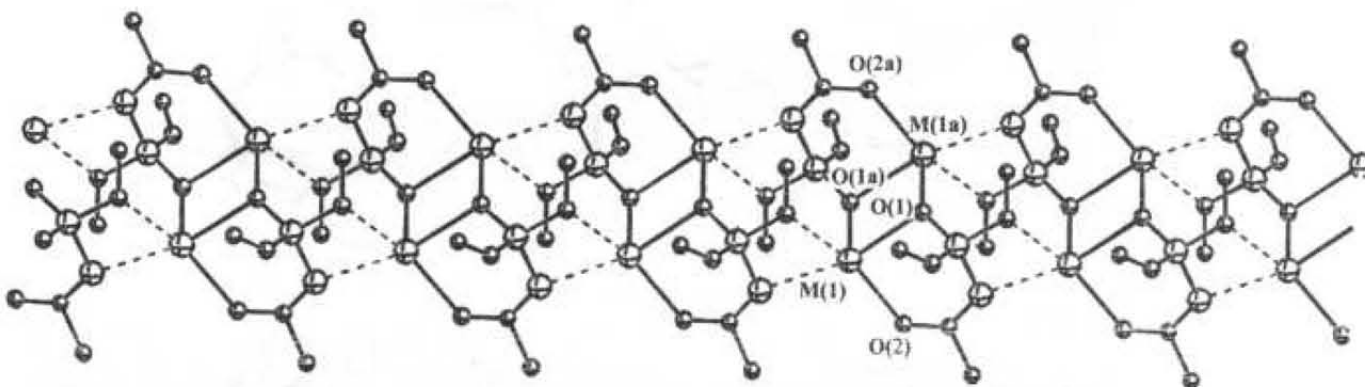


Рис. 1. Полімерний ланцюг з димерних комплексів натрію і талію з диметил-N-трихлороацетиламідодифосфатом

Також у вигляді димерів, які утворилися за рахунок місткової функції фосфорильної групи, кристалізуються комплекси двовалентних кобальту та нікелю з N,N'-дибензил-N"-трихлороацетиламідодифосфатом [7]. Однак, об'ємні КАФ ліганди в цьому випадку не сприяють утворенню полімерних ланцюгів. Доповнення координаційних чисел центральних атомів здійснюється за участю молекул ізопропанолу (розчинника) (рис. 2)

За наявності у складі замісників при функціональному фрагменті –C(O)N(H)P(O)= донорних атомів утворення бі- та поліядерних координаційних сполук може здійснюватись за участю останніх. Наприклад, димери на основі комплексу міді з КАФ лігандом [8], що містить морфоліновий замісник біля фосфорильної групи, утворені за рахунок атомів кисню морфолінових кілець (рис. 3).

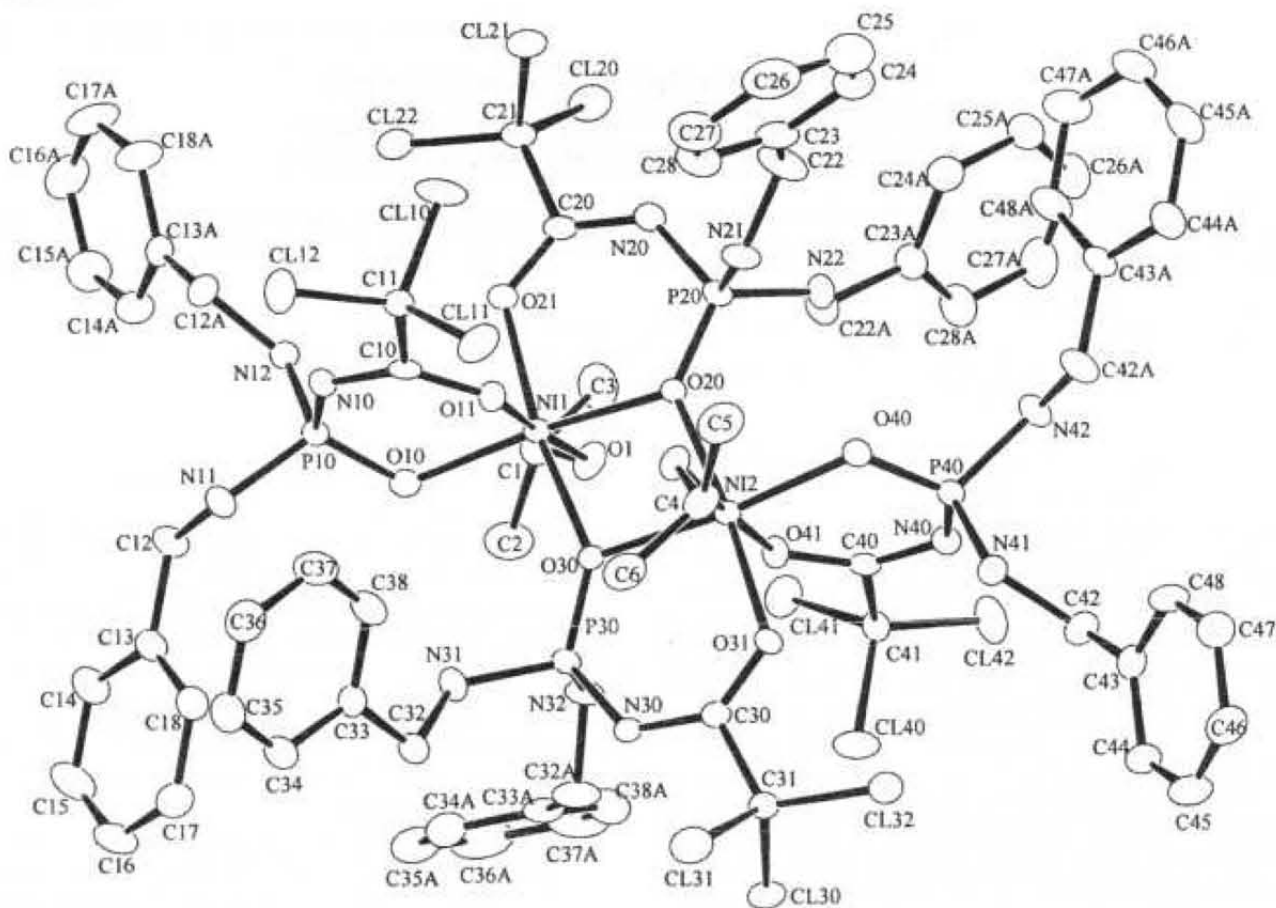


Рис. 2. Димерні комплекси кобальту(II) і нікелю(II) складу $[CoL_2(iPrOH)]_2$ та $[NiL_2(iPrOH)]_2$ (HL = N,N'-добензил-N''-трихлороацетилфосфортриамід)

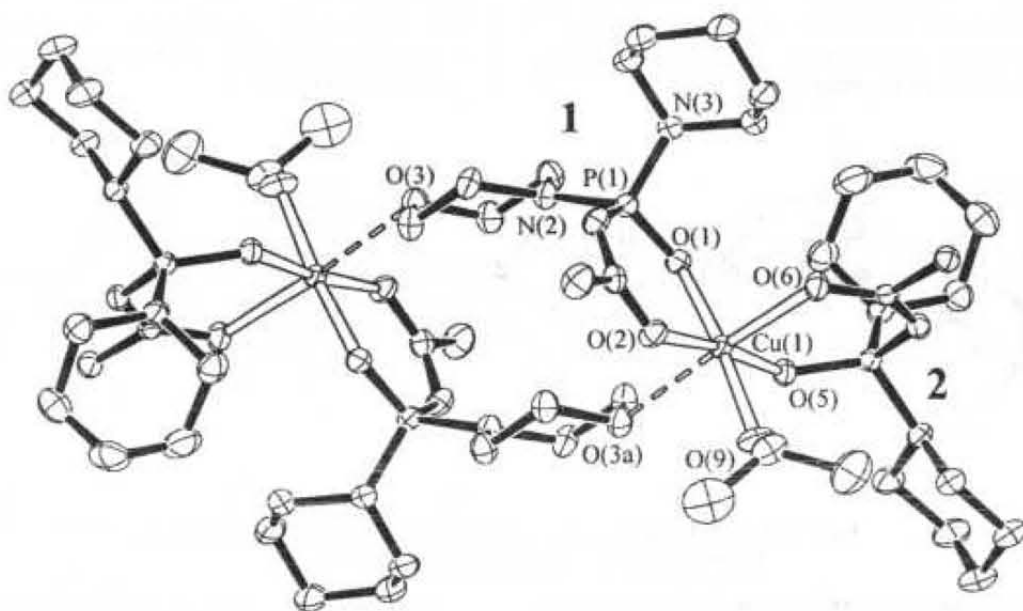


Рис. 3. Будова димерного комплексу міді з диморфолідо-N-бензоїлфосфортриамідом

Можливість утворення біядерних біметалевих комплексів з використанням додаткових донорних можливостей амідного атома нітрогену функціонального фрагменту $-C(O)N(H)P(O)=$ було продемонстровано на прикладі комплексу $Na[AgL_2] \cdot CH_3CN$. Справді, при розгляді структурних даних уперше було зафіксовано N-координацію ліганду КАФ типу (рис. 4). Іон натрію утворює контакти із фосфорильним лігандом через

атоми кисню CO- та PO-груп, іон срібла координовано до КАФ ліганду через атом нітрогену [1].

Використання координаційно ненасичених трис-комплексів лантаноїдів з КАФ лігандами та потенційно місткових додаткових нейтральних лігандів – молекул γ,γ' -дипіридилу, дозволило нам здійснити цілеспрямований синтез біядерних сполук типу



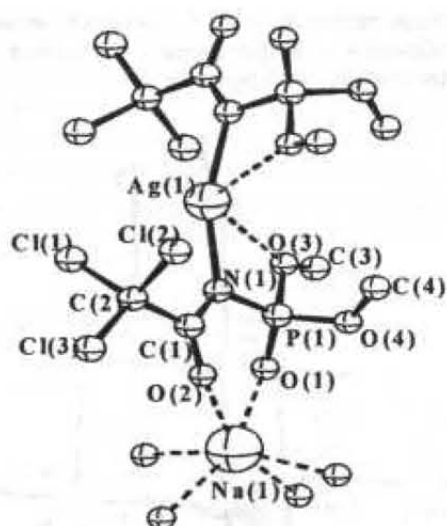
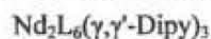


Рис. 4. Будова аніонного комплексу срібла з диметил-N-трихлороацетиамідофосфатом

Конструювання таких комплексів передбачає гептакоординацію центрального атома (ц. а.), тому виділити в кристалічному стані сполуку згаданого складу нам вдалося саме для лютецію (рис. 5).

Вплив природи ц. а. лантаноїду, перш за все його радіуса, на склад і будову біядерних комплексів на основі КАФ лігандів було продемонстровано на прикладі вивчення координаційної сполуки неодиму з N,N' -тетраетил- N'' -трихлороацетилфосфортриамідом і містковим гетероароматичним лігандом – γ,γ' -дипіридиллом [1]. Якщо для лютецію як ц. а. характерна гептакоординація, то для неодиму найчастіше реалізується октакоординація. Саме тому, до складу біядерного комплексу неодиму ввійшли три ліганди дипіридилу:



– один містковий і два кінцеві (рис. 6).

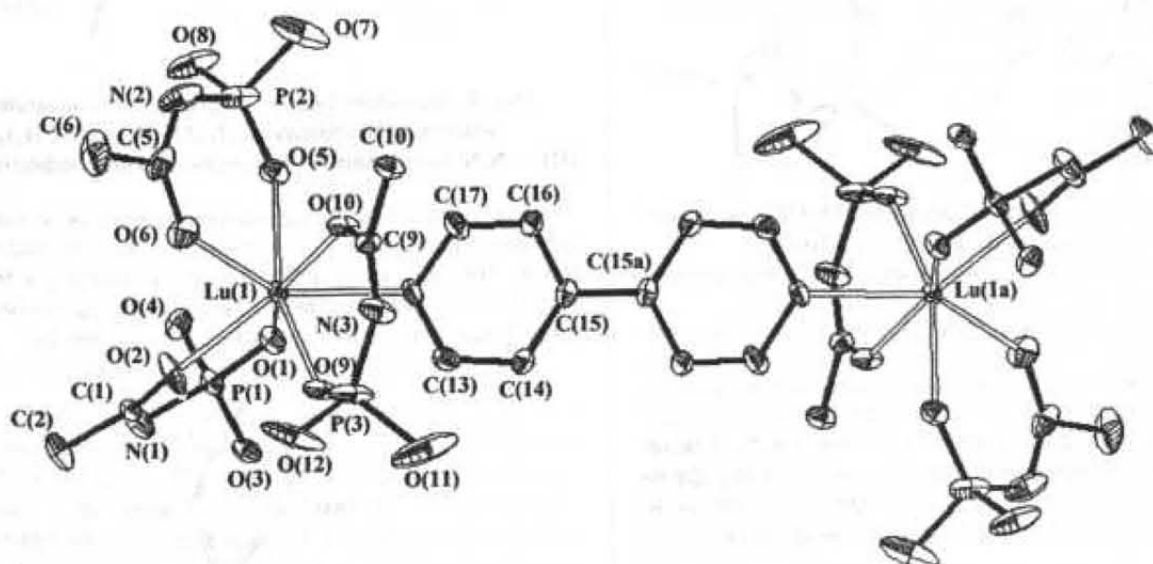


Рис. 5. Біядерні "КАФ-комплекси" з додатковими містковими лігандами. Молекулярна структура $\text{Lu}_2\text{L}_6 \mu\text{-}(\gamma,\gamma'\text{-Dipy})$ (HL = диметил-N-трихлороацетиамідофосфат)

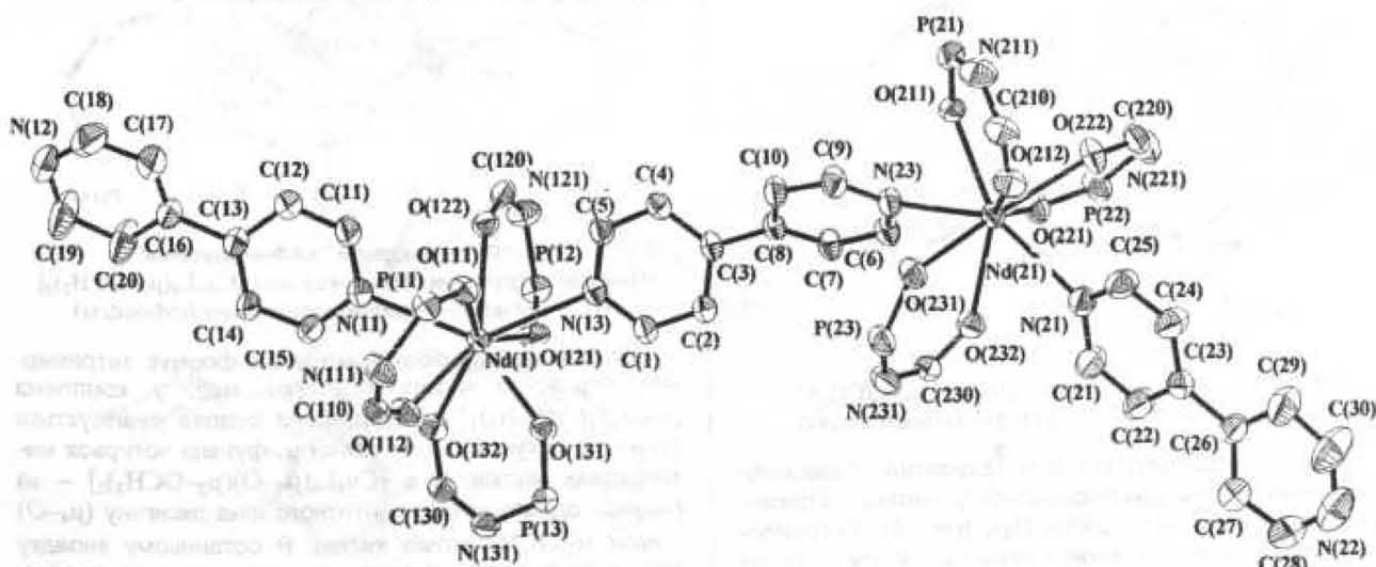


Рис. 6. Біядерні "КАФ-комплекси" з додатковими містковими лігандами. Молекулярна структура $\text{Nd}_2\text{L}_6 (\gamma,\gamma'\text{-Dipy})_3$ (HL = N,N' -тетраетил- N'' -трихлороацетилфосфортриамід)

Структура синтезованого комплексу міді з N,N'-тетраетил-N''-трихлороацетилфосфортриамідом показала, що бідентатно-місткову функцію з координацією до двох іонів міді може виконувати, наприклад, молекула 1,4-діоксану (рис. 7). Усі фосфорильні ліганди у структурі цього комплексу координовані бідентатно з утворенням шестичленних металоциклів. Атоми кисню фосфорильних і карбонільних груп мають *цис*-розташування в поліедри одна відносно до іншої. Координаційним поліедром (КП) іона міді є квадратна піраміда. П'яте (аксіальне) положення займає атом кисню молекули діоксану [8].

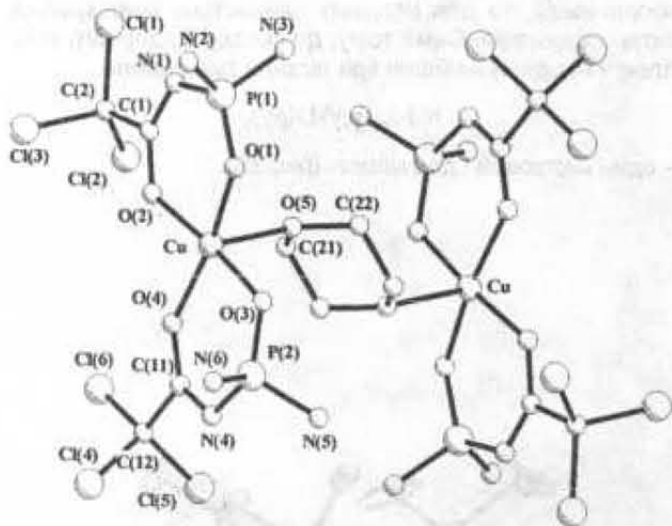


Рис. 7. Молекулярна будова біядерного "КАФ-комплексу" міді складу $Cu_2L_4 \cdot \mu\text{-}\{O(CH_2CH_2)_2O\}$ (HL = N,N'-тетраетил-N''-трихлороацетилфосфортриамід)

Схильність до утворення димерів виявив комплекс хрому(III) з диметил-N-трихлороацетиламідфосфатом (рис. 8). Незважаючи на те, що в реакційній суміші було створено мольне співвідношення метал – ліганд 1:3, з маточного розчину викристалізувався димерний комплекс. Бідентатно-місткову функцію при цьому виконують атоми кисню метоксигруп (метанол використовувався як розчинник).

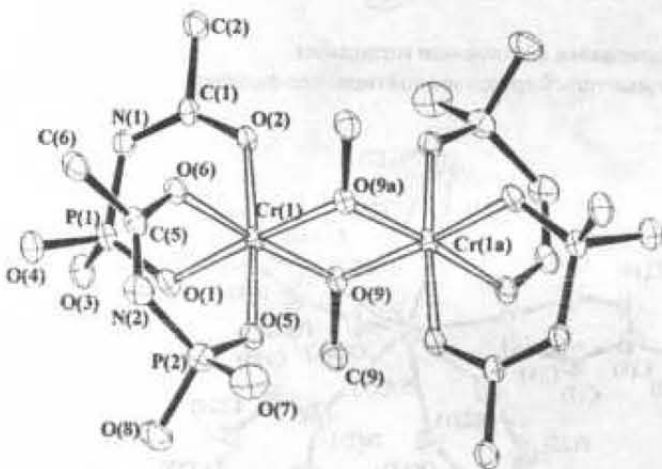


Рис. 8. Будова димеру складу $[Cr_2L_4(\mu_2-OCH_3)_2]$ (HL = диметил-N-трихлороацетиламідфосфат)

Комплекс кобальту(II) з N,N'-тетраетил-N''-бензоїлфосфортриамідом кристалізується у вигляді тетрамеру складу $Co_4L_4(OCH_3)_4(НОСН_3)_4$ (рис. 9). Тетрамерний каркас утворюють чотири атоми кобальту і чотири атоми кисню метоксигруп. Атоми кисню метоксигруп в обох структурах виконують тридентатно-місткову функцію, координуючись до трьох атомів кобальту.

КАФ ліганди координовані бідентатно через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп з утворенням шестичленного металоциклу.

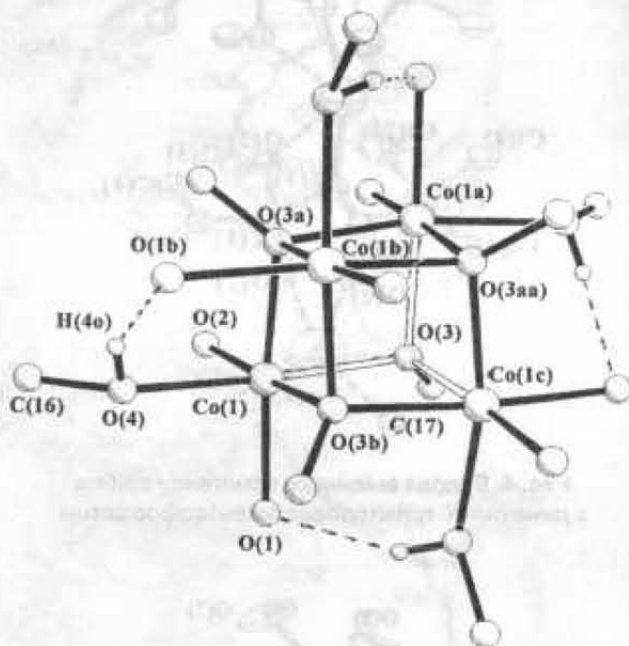


Рис. 9. Фрагмент будови тетраядерного комплексу кобальту(II) складу $Co_4L_4(OCH_3)_4(НОСН_3)_4$ (HL = N,N'-тетраетил-N''-трихлороацетилфосфортриамід)

При отриманні координаційних сполук у неводних розчинниках наявність слідових кількостей води може викликати частковий гідроліз. Такі продукти – комплекси Cu(II) на основі диметил-N-трихлороацетиламідфосфату вдалося виділити у кристалічному стані (рис. 10, 11).

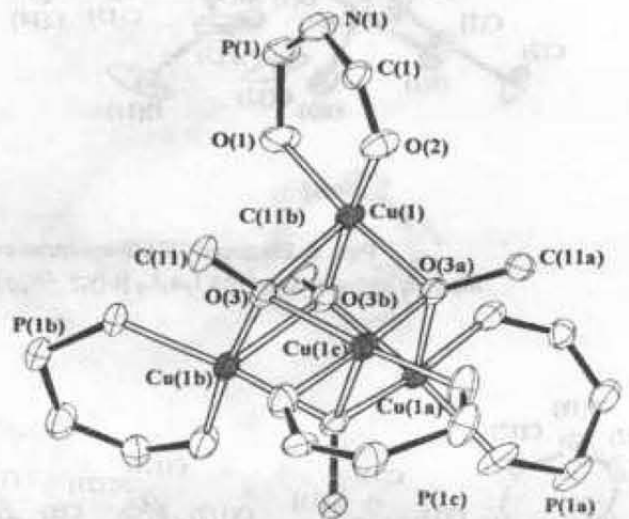


Рис. 10. Тетраядерні "КАФ-комплекси". Фрагмент структури комплексу міді $[Cu_4L_4(\mu_3-OCH_3)_4]$ (HL = диметил-N-трихлороацетиламідфосфат)

Основу будови обох комплексів формує тетрамерний каркас із чотирьох атомів міді: у комплексі $[Cu_4L_4(\mu_3-OCH_3)_4]$ кубаноподібна будова реалізується тільки за рахунок тридентатної μ_3 -функції чотирьох метоксидних містків, а в $[Cu_4L_4(\mu_4-O)(\mu_2-OCH_3)_2]$ – за рахунок одного чотиридентатного іона кисню (μ_4-O) і двох μ_2-OCH_3 атомів кисню. В останньому випадку тетраядерний оксо-метоксо комплекс утримується містковим атомом кисню, який розміщено в центрі викривленого тетраедра з чотирьох атомів міді та двома містковими метоксо-групами. Координаційне оточення міді –

плоский квадрат, відстань між двома атомами міді, які з найближчим своїм координаційним оточенням (Cu_2O_6) належать одній площині й мають спільний метоксидний місток, становить 2.85 Å. Шестичленні металоцикли за участю фосфорильних лігандів практично площинні й теж майже задовольняють площину Cu_2O_6 . Це можна пояснити досить ефективним розгалуженням π -електронної густини на згаданих вище фрагментах.

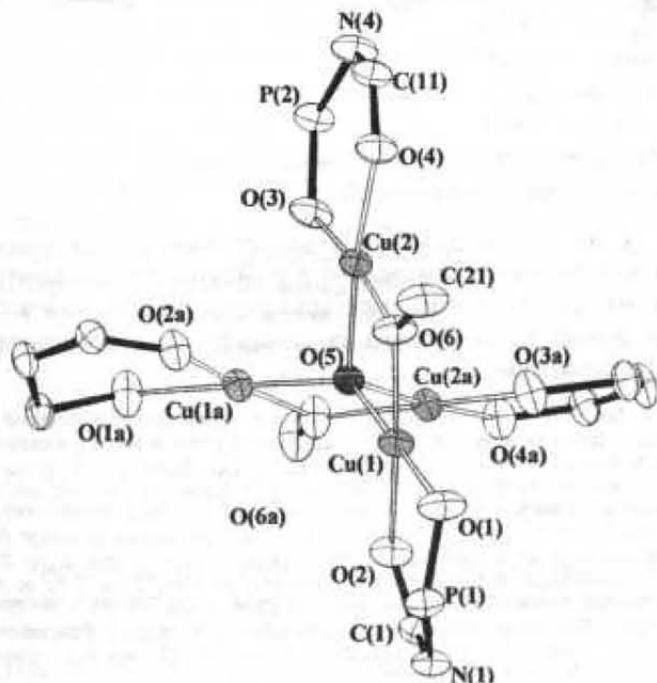


Рис. 11. Тетраєдрні "КАФ-комплекс".
Фрагмент структури комплексу міді
 $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-OCH}_3)_2]$

(HL = диметил-N-трихлороацетиламідифосфат)

Схильність КАФ лігандів до утворення асоціатів було продемонстровано на прикладі структури $(\text{PPh}_4)_2[\text{Na}_4\text{L}_6]$ (рис. 12). Цю сполуку одержано в кристалічному стані при спробах синтезу солі $(\text{PPh}_4)\text{L}$. До її складу входять два катіони тетрафенілфосфонію та двозарядний аніон $[\text{Na}_4\text{L}_6]^{2-}$ (рис. 12). Комплексний аніон побудований із чотирьох іонів натрію, які пов'язані між собою за рахунок бідентатно-місткової функції атомів кисню фосфорильних груп ацидолігандів [8].

Будову полімерного комплексу міді на основі диморфолідо-N-бензоїлфосфортриаміду (рис. 13) певною мірою можна розглядати як похідну від димерного комплексу з містковими молекулами діоксану (рис. 7). У цьому випадку депротоновані КАФ ліганди утворюють екваторіальну площину в октаєдричному оточенні центрального атому міді з утворенням плоских шестичленних металоциклів. Нейтральні фрагменти складу CuL_2 об'єднуються в нескінченні лінійні ланцюги за рахунок подовжених аксіальних контактів з атомами кисню морфолінових замісників біля фосфорильних груп [8].

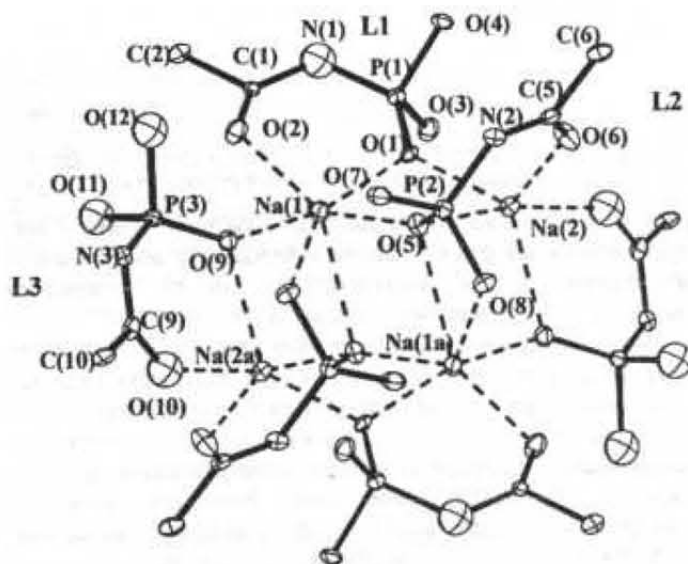


Рис. 12. Тетраєдрні "КАФ-комплекс".
Фрагмент структури

аніонного комплексу складу $(\text{PPh}_4)_2[\text{Na}_4\text{L}_6]$
(HL = диметил-N-трихлороацетиламідифосфат)

На основі ненасичених *трис*-комплексів і місткового нейтрального ліганду – γ,γ' -біпіридилу (γ,γ' -Dipy) були отримані димерні сполуки типу $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\mu-\gamma,\gamma'\text{-Dipy})]$. Після заміни додаткового місткового ліганду γ,γ' -Dipy його подовженим аналогом – 1,2-біс(4-піридил)етиленом (DPE) було одержано полімерні координаційні сполуки складу $[\text{LnL}_3\text{DPE}]_n$. Фрагмент будови подано на рис. 14.

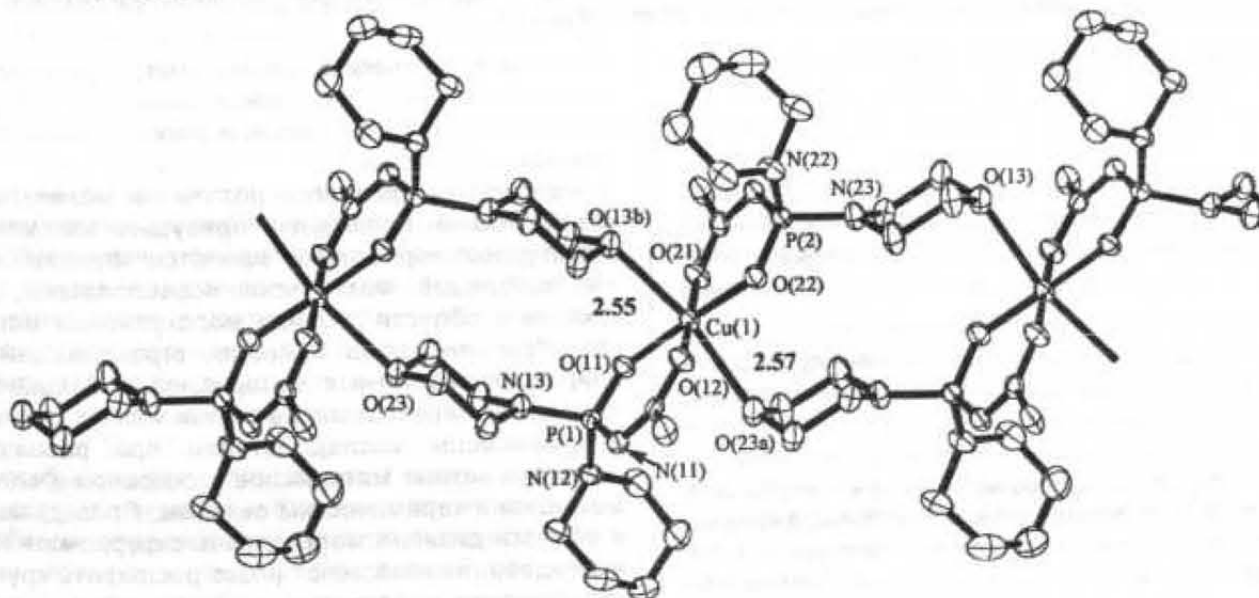


Рис. 13. Координаційні полімери на основі КАФ лігандів. Фрагмент структури комплексу $[\text{CuL}_2]_n$
(HL = диморфолідо-N-бензоїлфосфортриамід)

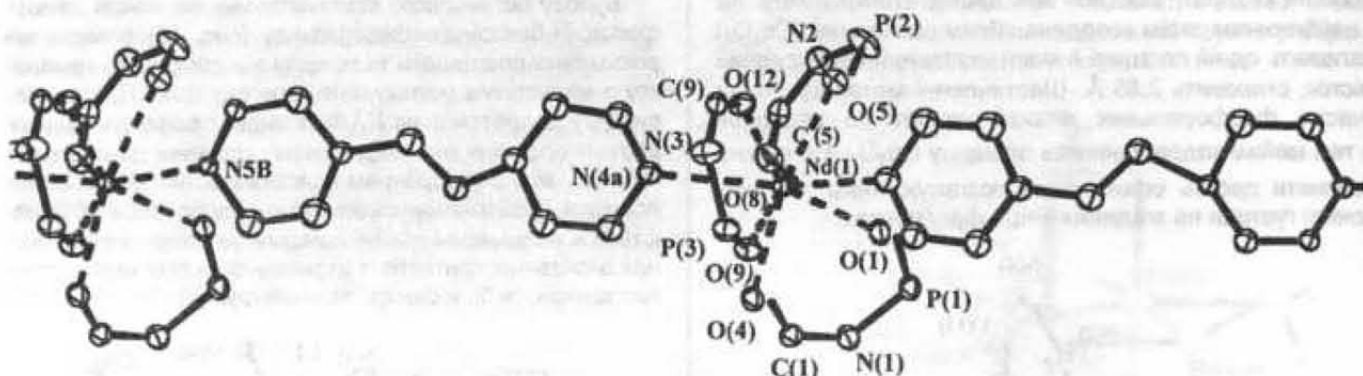


Рис. 14. Координаційні полімери на основі КАФ лігандів. Фрагмент структури комплексу $[NdL_3 \cdot \mu\text{-(DPE)}]_n$ (HL = диметил-N-трихлороацетиламідофосфат)

Підсумовуючи розглянуті дані, дійшли таких висновків:

- "прости" солі складу ML_2 або ML_3 (де M – d- або f-метал, а L – карбаціламідофосфатний ліганд у депротонованому стані), мають ненасичену координаційну сферу та, як наслідок, схильні до утворення ди-, тетра- й полімерних координаційних часток;

- для комплексів d-металів на основі КАФ лігандів тенденція до утворення асоціатів є настільки характерною, що одержання моноядерних комплексів перетворюється на досить складне завдання. Металеві центри об'єднуються за рахунок місткових атомів оксигену фосфорильних або карбонільних груп. Наявність донорних центрів у складі замісників біля фосфорильних, чи карбоксильних груп також сприяє утворенню асоціатів;

- ди- та полімерні комплекси лантаноїдів вдалося синтезувати за рахунок використання стеричних особливостей лантаноїдних *трис*-комплексів та додаткових нейтральних лігандів, що виконують бідентатно-місткову функцію;

- на основі одержаних експериментальних даних можна очікувати одержання в майбутньому різнометалевих ди- та полімерних комплексів d- та f-металів на основі КАФ лігандів із специфічними магнітними властивостями.

1. Амирханов В.А. Координаційна хімія карбаціламідофосфатів: Дис. ... д-ра хім. наук. – К., 2002. 2. Lanthanide probe in life, chemical and earth sciences, theory and practice / Ed. J.C.G. Buzenli, G.R. Chopin. – Amsterdam, 1989. 3. Moril T. Lanthanide shift reagents in stereochemical analysis. – Deerfield Beach, Fl., 1986. 4. Morton R.C. // Anal. chem. – 1990. – Vol. 62, № 17. – P. 1841–1845. 5. Silva F.R., Goncalves de Longo R., Malta O.L. et al. // Phys. chem. chem. phys. – 2000. – Vol. 2, № 23. – P. 5400–5403. 6. Skopenko V.V., Amirkhanov V.M., Silva T.Yu et al. // Uspekhi Khimii (Russ. Chem. Rev.). – 2004. – Vol. 73 (8). – P. 797. 7. Trush E.A., Amirkhanov V.M., Ovchinnikov V.A. et al. // Polyhedron. – 2003. – Vol. 22. – P. 1221–1229. 8. Trush V.A., Gubina K.E., Amirkhanov V.M. et al. // Polyhedron. – 2005. – Vol. 24. – P. 1007–10014. 9. Trush V.A., Swiatek-Kozłowska J., Skopenko V.V., Amirkhanov V.M. // Z. naturforsch. – 2001. – Vol. 56b. – P. 249–255. 10. Wenzel N.J. NMR Shift Reagents. – Boca Raton, Fl., 1987.

Надійшла до редколегії 19.12.06

И. Еременко, д-р хім. наук, В. Новоторцев, д-р хім. наук, В. Овчаренко, д-р хім. наук

ВЫСОКОСПИНОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ

На примерах полиядерных структур с высокоспиновыми атомами 3d-металлов VII и VIII групп рассмотрены случаи проявления ферромагнетизма, а также способы химического конструирования магнитоактивных молекул.

The phenomena of ferromagnetism as well as ways of chemical designing of magnetoactive molecules are considered for the cases of polynuclear structures with high-spin 3d-metals atoms of the VII and VIII groups.

Введение. Ферромагнетики принадлежат к числу тех материалов, которые составляют фундамент современной цивилизации. Известны два типа ферромагнетиков – металлические (железо, кобальт, сплавы типа Co_5Sm и др.) и ионные (типа Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ и др.). И в тех, и в других носителями магнетизма являются атомы (или ионы) металлов с незаполненными внутренними d- или f-электронными оболочками; именно d- и f-электроны ответственны за магнетизм.

Однако на закате ушедшего века на химической сцене появился новый, третий тип – молекулярные ферромагнетики. "Строительным" материалом для них являются органические парамагнитные молекулы (стабильные радикалы и полирадикалы, высокоспиновые молекулы типа карбенов и т.д.) или парамагнитные комплексы, в которых ионы металлов, носители магнетизма, заключены в лигандную оболочку из органических молекул. Химики научились производить такой "спиновый" материал разнообразной структуры и спиновой плотности и конструировать

из него новые молекулярные магнетики. При этом принципиально важным моментом является то, что сборка материала ведется из отдельных молекул управляемыми химическими методами.

Разработка принципов получения молекулярных магнетиков и понимание присущих им магнито-структурных корреляций является фундаментальной проблемой. Фактически, исследователи, работающие в области дизайна молекулярных магнетиков, бросили вызов природе, ограничившей круг природных магнитных материалов небольшим количеством переходных металлов или их оксидов и направляющей исследователей при расширении числа магнитных материалов в основном к сплавам металлов и керамическим оксидам. Проводимые же в области дизайна молекулярных ферромагнетиков исследования позволяют резко расширить круг магнитоактивных соединений и магнитных материалов, т.е. существенно пополнить элементную базу новой техники. Кроме того, возможность дизайна мо-