

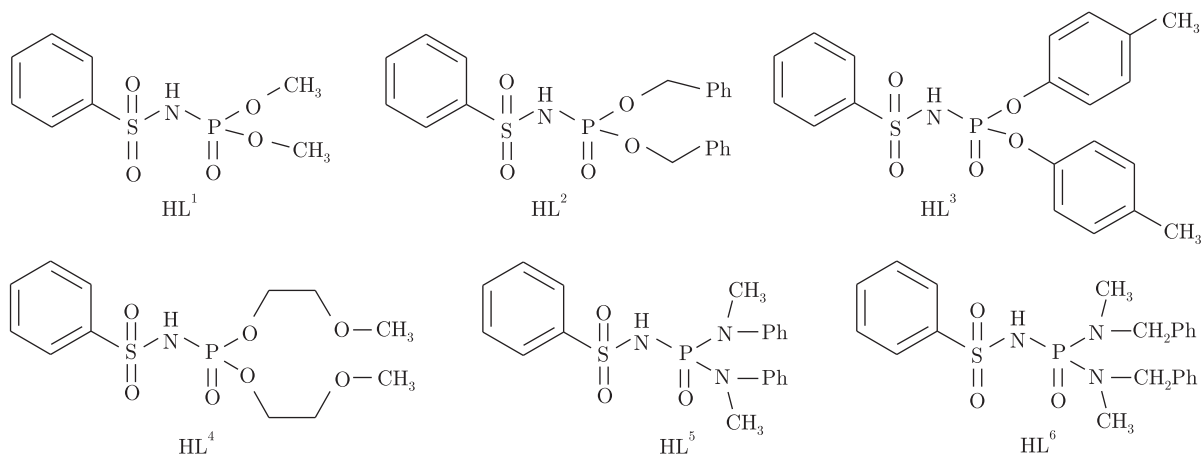
Академік НАН України В. В. Скопенко, О. В. Мороз, В. О. Труш,
Є. А. Труш, В. М. Амірханов

Синтез та встановлення будови нового класу лігандів фосфорильованих арилсульфоніламідів

A series of potential chelate agents of the sulfonamide type with the general formula $\text{RSO}_2\text{NHPO}(\text{R}_1)_2$, where $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_1 = -\text{OCH}_3$ (HL^1), $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (HL^2), $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p (HL^3), $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ (HL^4), $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (HL^5), $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (HL^6), and their sodium salts are synthesized and characterized by IR- and ^1H , ^{31}P NMR-spectroscopies. For the ligands HL^1 and HL^3 , the dimeric and polymeric structures are established using the X-ray diffraction analysis.

Важливим завданням сучасної координаційної хімії є пошук нових амполідентатних лігандів, які здатні утворювати кінетично, термодинамічно та термічно стабільні металокомплекси, що здійснюється шляхом підбору відповідних лігандних систем, наприклад, моно- і поліциклических лігандів [1], хелатуючих лігандів (β -дикетонів, карбаціламідфосфатів (КАФ) [2]). Комплекси лантанодів — перспективні матеріали, що застосовуються в різних галузях, наприклад як люмінесцентні мітки у біомедичному аналізі [3], електролюмінесцентні прилади [4], люмінесцентні сенсори [5]. З цієї точки зору представляють інтерес сульфоніламідні похідні загальної формули $\text{RSO}_2\text{NHPO}(\text{R}_1)_2$, що широко використовуються у медицині та токсикології як бактерицидні засоби [6]. Сполуки такого типу з різними замісниками біля атомів сірки та фосфору вперше було синтезовано О. В. Кірсановим [7], але інформація про їх використання як лігандів у літературі практично відсутня [8].

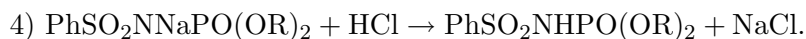
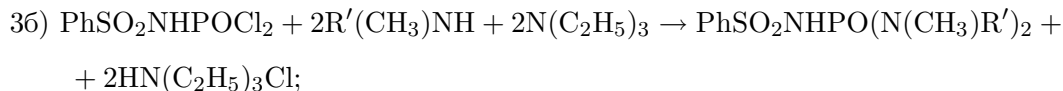
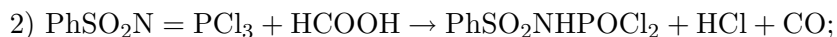
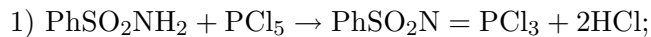
Досліджені деякі властивості шести лігандів HL^1 – HL^6 . Два з них (HL^1 й HL^3) синтезовані раніше [7], а HL^2 , HL^4 , HL^5 й HL^6 отримані вперше:



Ліганди сульфоніламідного типу подібно до β -дикетонів та КАФ в депротонованій формі здатні утворювати шестичленні хелатні цикли при комплексоутворенні. Наявність у їх складі $\text{P}=\text{O}$ -групи, що має велику спорідненість до жорстких кислот Льюїса, а також SO_2 -групи, що створює додаткові можливості координації, обумовлює синтез нових лігандів даного

типу та вивчення їх координаційно-хімічних властивостей. Замісники при атомі фосфору підбиралися з погляду подальшого використання лігандів як антени для більш ефективного нагромадження та переносу енергії збуджуючого випромінювання, що є актуальним при синтезі координаційних сполук лантанодів, необхідних для створення нових люмінофорних матеріалів. З іншого боку, варіювання природи та типу даних замісників спричинює зміни кислотно-основних і донорних властивостей лігандів, а також зміни їх будови.

Синтез лігандів HL^2-HL^4 і HL^5 , HL^6 відбувався за чотири-(1, 2, 3а, 4) та тристадійною (1, 2, 3б) схемою відповідно:



Для всіх розглянутих лігандів вихідну сполуку — (фенілсульфоніл)фосфоримід дихлорид було отримано реакцією ацидолізу $\text{PhSO}_2\text{N} = \text{PCl}_3$. Натрієві солі всіх лігандів (NaL) синтезували при взаємодії відповідної HL кислоти з метилатом натрію (CH_3ONa) в метиловому спирті. Вихід 90–95%.

Натрієві солі легко розчиняються при незначному нагріванні в ацетоні, спиртах і воді та є зручними об'єктами для синтезу координаційних сполук за реакцією обміну в спиртових розчинах. $t_{\text{топ}} = 121$ °C, $t_{\text{топ}} = 186$, $t_{\text{топ}} = 201$, $t_{\text{топ}} = 208$ і $t_{\text{топ}} = 200$ °C для NaL^1 , NaL^2 , NaL^3 , NaL^5 і NaL^6 відповідно.

Синтез дибензил(фенілсульфоніл)амідофосфату (HL^2). 0,7 г (0,03 моль) натрію розчиняли у трикратному надлишку бензилового спирту 9,73 г (0,09 моль), розведеного ~ 50 мл бензолу при нагріванні. До охолодженого бензольного розчину бензилату натрію 3,9 г (0,03 моль) (10 мл) невеликими порціями додавали сухий $\text{PhSO}_2\text{NHPOCl}_2$ 2,74 г (0,01 моль), при цьому спостерігалось незначне розігрівання суміші, яку потім нагрівали ще протягом 1,5 год, відфільтровували осад NaCl та випаровували розчинники у вакуумі. Утворене мастило розчиняли в ізопропіловому спирті (5 мл), додавали 50 мл води, розчин підкислювали концентрованою HCl до сильно кислої реакції ($\text{pH} \sim 2$). HL^2 при підкисленні випадає в осад у вигляді в'язкого мастила, яке згодом твердне. Сполуку перекристалізували з *i*-PrOH. Вихід 65%, $t_{\text{топ}} = 106$ °C.

Синтез біс(2-метоксіетил)(фенілсульфоніл)амідофосфату (HL^4). 0,7 г (0,03 моль) натрію розчиняли у двократному надлишку 4,56 г (0,06 моль) метилцелозольву, перебіг реакції бурхливий зі значним розігріванням. $\text{PhSO}_2\text{NHPOCl}_2$ 2,74 г (0,01 моль) порціями додавали до охолодженого розчину алкоголяту натрію, процес проходив при незначному розігріванні. Суміш витримували на водяній бані ще протягом 30 хв. Надлишок спирту упарювали на роторному випарнику. Утворене мастило заливали теплою водою (50 мл) та підкислювали концентрованою HCl до сильно кислої реакції ($\text{pH} \sim 2$). Потім відфільтровували, водний розчин екстрагували дихлорометаном (чотири рази по 10 мл), екстракт висушували над безводним Na_2SO_4 , упарювали розчинник; отримали HL^4 у вигляді олії світло-жовтого кольору. Вихід 85%.

Синтез *N*-{біс/метил(феніл)аміно}фосфорил}бензенсульфонамідів (HL⁵) та *N*-{біс/бензил(метил)аміно}фосфорил}бензенсульфонамідів (HL⁶). У тригорлий реактор об'ємом 100 мл із крапельною лійкою, зворотним холодильником, термометром переносили розчин 2,14 г (0,02 моль) *N*-метиланіліну та (бензил(метил)аміну) в 20 мл хлористого метилену відповідно для HL⁵ й HL⁶, та 2,02 г (0,02 моль) триетиламіну. До отриманих розчинів при інтенсивному перемішуванні і охолодженні до 0 °С по краплинах додавали розчин 2,74 г (0,01 моль) PhSO₂NHPOCl₂ у 50 мл суміші CH₂Cl₂-діоксан (2 : 3) з такою швидкістю, щоб температура в реакційній суміші не перевищувала 5 °С. Перемішування розчину продовжували протягом 1 год, потім відфільтровували, фільтрат упарювали досуха на роторному випарнику. Залишок розчиняли в суміші *i*-PrOH–H₂O (1 : 10) та підкислювали концентрованою HCl до сильно кислої реакції (рН ~ 2). HL⁵ й HL⁶ перекристалізовували з ізопропілового спирту. Вихід 80%, *t*_{топ} = 160 °С для HL⁵ та 80%, *t*_{топ} = 130 °С для HL⁶. HL¹–HL³, HL⁵, HL⁶ легко розчиняються в ацетоні та гарячих спиртах, практично не розчиняються у неполярних органічних розчинниках і воді. Мاستилоподібний HL⁴ добре розчиняється у воді та в органічних розчинниках.

ІЧ-спектри синтезованих сполук в області 400–4000 см⁻¹ були записані на приладі UR-20 (зразки у вигляді таблеток з KBr). Мاستилоподібний HL⁴ поміщали між пластинами з KBr. Спектри ЯМР на ядрах ¹H (TMS внутрішній стандарт) та ³¹P (H₃PO₄ зовнішній стандарт) при кімнатній температурі реєстрували на імпульсному спектрометрі Varian 400 (400 МГц) з вказаною робочою частотою для ядер ¹H та 162,1 МГц для ³¹P.

Результати та їх обговорення. Характеристичними смугами в ІЧ-спектрах синтезованих речовин є смуги поглинання сульфонільної та фосфорильної груп [9]. В ІЧ-спектрах синтезованих ацидологіантів смуга поглинання $\nu(\text{SO})$ лежить в області 1320–1350 см⁻¹, $\delta(\text{SO})$ — в області 1140–1190 см⁻¹, а $\nu(\text{PO})$ — в області 1190–1260 см⁻¹ (табл. 1). В ІЧ-спектрах NaL смуги поглинання $\nu(\text{SO})$, $\delta(\text{SO})$ та $\nu(\text{PO})$ лежать в областях 1225–1280 см⁻¹, 1065–1140 см⁻¹ та 1140–1190 см⁻¹ відповідно. Широка смуга поглинання в спектрах HL в області 2950–3000 см⁻¹ відповідає валентним коливанням N–H-групи, відсутність даної смуги у спектрах NaL свідчить про депротонований стан ліганду.

ЯМР-спектри лігандів та їх натрієвих солей були записані в ДМСО-d₆ (табл. 2). У спектрах ПМР для усіх розглянутих сполук спостерігаються сигнали, характерні для ароматичних протонів фенілу при SO₂ групі: мультиплет при 7,58, дублет дублетів при 7,52, 7,49, 7,50, 7,60 м. ч від β -протонів, мультиплет при 7,65, триплет при 7,61, 7,60, 7,58, 7,66 м. ч від γ -протонів, мультиплет при 7,91, 7,89, 7,84, дублет при 7,89 та 7,91, дублет при 8,12 та 8,14 м. ч

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

Ліганди	Смуги поглинання, см ⁻¹			$\delta(\text{SO})$	Натрієві солі	Смуги поглинання, см ⁻¹			$\delta(\text{SO})$
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{PO})$	$\nu(\text{SO})$			$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{PO})$	$\nu(\text{SO})$	
HL ¹	3000	1260	1320	1185	NaL ¹	—	1180	1230 1250	1140
HL ²	2950	1245	1335	1175	NaL ²	—	1190	1250	1140
HL ³	3000	1260	1350	1180	NaL ³	—	1155	1220 1250	1095
HL ⁴	3000	1255	1340	1180	NaL ⁴	—	1140	1230	1065
HL ⁵	2970	1230	1335	1180	NaL ⁵	—	1175	1235 1280	1070
HL ⁶	2950	1190	1330	1140	NaL ⁶	—	1175	1225	1075

від α протонів для HL¹, HL², HL³, HL⁵, HL⁶ відповідно; для HL⁴ спостерігається складний сигнал при 7,56 від $\beta + \gamma$ та мультиплет при 7,92 м.ч від α -протонів. За інтегральною інтенсивністю β -, γ -, та α -протони співвідносяться як 2 : 1 : 2. У ПМР спектрі HL¹ спостерігається дублет від двох метоксигруп з константою спин-спінової взаємодії $^3J_{P-H} = 12$ Гц (6H); у спектрі HL² — дублет дублета дублетів метиленових груп (4H), складний сигнал в області 7,31 м.ч (10H) відповідає двом фенолам у бензильних замісниках; у спектрі HL³ — уширений сигнал двох метильних груп (6H), два дублети при 6,99, 7,10 м.ч від α - і β -ароматичних протонів крезольних замісників; у спектрі HL⁴ — синглет від двох метоксигруп (6H) при 3,30, триплет при 3,48 (4H) та мультиплет при 4,1 м.ч (4H) метиленових груп, які розташовані біля —O—CH₃ та O=P—O-груп відповідно; у спектрі HL⁵ — дублет двох метильних груп з $^3J_{P-H} = 8$ Гц (6H), триплет при 7,03 від γ -протонів, дублет при 7,11 від α -протонів та дублет дублетів при 7,18 м.ч від β -протонів з інтегральними інтенсивностями 1 : 2 : 2 (10H); у спектрі HL⁶ — дублет (6H) від двох CH₃-груп з $^3J_{P-H} = 10$ Гц, дублет дублета дублетів (4H) метиленових груп та складний сигнал в області 7,29 м.ч. (10H), що відповідає двом фенолам бензильних замісників.

У спектрах ЯМР ³¹P лігандів естерного типу спостерігаються складні мультиплети у більш сильному полі з від'ємними значеннями хімічних зсувів у порівнянні з сигналами для лігандів амідного типу (сигнали розташовані у більш слабкому полі з позитивними

Таблиця 2. Хімічні зсуви в спектрах ЯМР ¹H та ³¹P для синтезованих сполук, м.ч

Ліганди	¹ H	³¹ P	Напрієві солі	¹ H	³¹ P
HL ¹	CH ₃ : 6H (3,56, 3,59); C ₆ H ₅ : 2H (7,58, H _{β}), 1H (7,65, H _{γ}), 2H (7,91, H _{α})	γ (-2,17, $^3J_{P-H} = 12$ Гц)	NaL ¹	CH ₃ : 6H (3,39, 3,42); C ₆ H ₅ : 3H (7,38, H _{β} , H _{γ}), 2H (7,81, H _{α})	γ (1,04, $^3J_{P-H} = 12$ Гц)
HL ²	CH ₂ : 4H (4,93); C ₆ H ₅ : 10H (7,31), 2H (7,52, H _{β}), 1H (7,61, H _{γ}), 2H (7,89, H _{α})	π (-4,33, $^3J_{P-H} = 6,5$ Гц)	NaL ²	CH ₂ : 4H (4,77, 4,79); C ₆ H ₅ : 10H (7,24), 3H (7,37, H _{β} , H _{γ}), 2H (7,85, H _{α})	π (-1,29, $^3J_{P-H} = 6,5$ Гц)
HL ³	CH ₃ : 6H (2,31); C ₆ H ₄ : 2H (6,98, 7,00), 2H (7,09, 7,11); C ₆ H ₅ : 2H (7,49, H _{β}), 1H (7,60, H _{γ}), 2H (7,84, H _{α})	уширений сигнал (-13,6)	NaL ³	CH ₃ : 6H (2,28); C ₆ H ₄ : 2H (6,39, 6,95), 2H (6,99, 7,01); C ₆ H ₅ : 3H (7,36, H _{β} , H _{γ}), 2H (7,74, H _{α})	уширений сигнал (-11,41)
HL ⁴	CH ₃ : 6H (3,30); CH ₂ : 4H (3,48), 4H (4,01); C ₆ H ₅ : 3H (7,56, H _{β} , H _{γ}), 2H (7,92, H _{α})	π (-4,28, $^3J_{P-H} = 8,1$ Гц)	NaL ⁴	CH ₃ : 6H(3,22); CH ₂ : 4H (3,38), 4H (3,78); C ₆ H ₅ : 3H (7,39, H _{β} , H _{γ}), 2H (7,78, H _{α})	π (-1,59, $^3J_{P-H} = 8,1$ Гц)
HL ⁵	CH ₃ : 6H (2,92, 2,94); C ₆ H ₅ : 2H (7,03, H _{γ}), 4H (7,11, H _{α}), 4H (7,18, H _{β}), 2H (7,50, H _{β}), 1H (7,58, H _{γ}), 2H (7,89, 7,91, H _{α})	γ (2,46, $^3J_{P-H} = 8$ Гц)	NaL ⁵ CH ₃ :	6H (2,91, 2,93); C ₆ H ₅ : 2H (6,76, H _{γ}), 8H (7,03, H _{α} , H _{β}), 3H (7,28, H _{β} , H _{γ}), 2H (7,73, 7,75, H _{α})	γ (1,29, $^3J_{P-H} = 8$, Гц)
HL ⁶	CH ₃ : 6H (2,48, 2,51); CH ₂ : 4H (4,13); C ₆ H ₅ : 10H (7,29, H _{α} , H _{β} , H _{γ}), 2H (7,60, H _{β}), 1H (7,66, H _{γ}), 2H (8,12, 8,14, H _{α})	μ (12,06)	NaL ⁶	CH ₃ : 6H (2,29, 2,32); CH ₂ : 2H (3,97), 2H (4,13); C ₆ H ₅ : 13H (7,28, H _{α} , H _{β} , H _{γ}), 2H (7,89, H _{α})	μ (12,16)

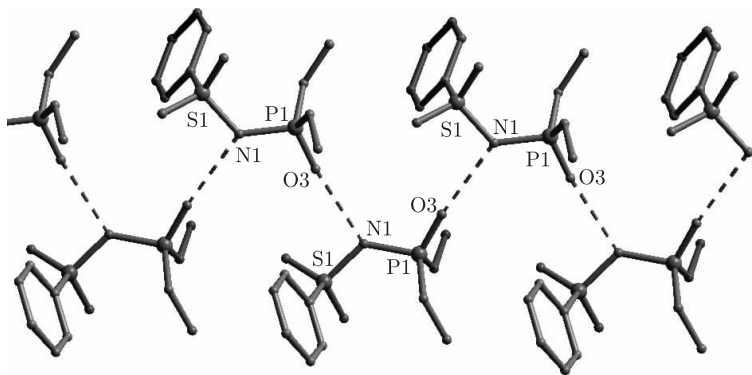


Рис. 1. Фрагмент структури HL^1

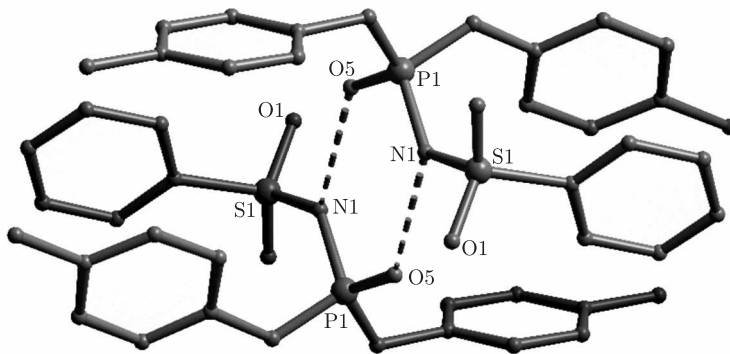


Рис. 2. Фрагмент структури HL^3

значеннями хімічних зсувів). Форма сигналів в усіх випадках залежить від природи замісника та кількості протонів при sp^3 гібридизованому атомі вуглецю, який зв'язаний з атомом фосфору через атом кисню або нітрогену. У спектрах ^{31}P натрієвих солей для лігандів HL^1 – HL^4 відзначено зсув сигналів у слабке поле, для HL^5 — зсув у сильне поле та незначний сильнопольний зсув для HL^6 . Зсуви, які спостерігаються у 1H та ^{31}P спектрах, обумовлені перерозподілом електронної густини у молекулі.

За допомогою повного рентгеноструктурного аналізу нами було встановлено будову HL^1 й HL^3 . У випадку HL^1 молекули ліганду зв'язуються у полімерний ланцюг за рахунок водневих зв'язків, донором при цьому виступає NH-група однієї молекули, акцептором — атом кисню PO-групи сусідньої ($N-H \cdots O=P$) (рис. 1). У випадку HL^3 теж спостерігаються водневі зв'язки такого самого типу, але при цьому утворюються центросиметричні димери з центром, який лежить на інверсійній осі другого порядку (рис. 2). Це явище можливо обумовлено наявністю більш об'ємних (на відміну від метоксигруп у HL^1) ароматичних замісників біля атома фосфору та виникненням $\pi-\pi^*$ -інтрамолекулярної взаємодії між електронозбідненим фенілом та однією з крезильних груп. Таким чином, природа замісників істотно впливає на будову одержаних сполук у твердому стані, що неможливо встановити спектральними методами дослідження.

Таким чином, нами синтезовано шість сульфоніламідів (чотири з яких одержано вперше), які є перспективними лігандними системами нового типу. Проаналізовано положення характеристичних смуг поглинання SO_2 та PO в ІЧ-спектрах ацидолігандів та їх натрієвих

солей: при переході від нейтральних лігандів до натрієвих солей спостерігається зниження частот коливань $\nu(\text{SO})$, $\delta(\text{SO})$ та $\nu(\text{PO})$, що обумовлено зменшенням кратності подвійних зв'язків за рахунок збільшення ступеня делокалізації електронної густини на хелатному фрагменті. За допомогою методу полядерної ЯМР спектроскопії при аналізі інтегральних інтенсивностей та хімічних зсувів сигналів від відповідних резонуючих ядер було встановлено склад синтезованих сполук. Методом повного РСТА досліджено два ліганди і показано вплив природи замісників на їх кристалічну будову. Отримані сполуки є стабільними, стійкими до гідролізу, що може бути використано в подальшому в процесах, які пов'язані з виробництвом пестицидів, гербіцидів, лікарських препаратів та нових високотехнологічних матеріалів.

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

1. *Sabatini N., Guardigli M., Lehn J.-M.* Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices // *Coord. Chem. Rev.* – 1993. – **123**. – P. 201–228.
2. *Скопенко В. В., Амирханов В. М., Слива Т. Ю. и др.* Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β -дикетонев и их структурных аналогов // *Успехи химии.* – 2004. – **73**, № 8. – С. 797–814.
3. *Coates J., Sammes P., Yahioglu G. et al.* A new homogeneous identification method for DNA // *Chem. Commun.* – 1994. – P. 2311–2312.
4. *Каткова М. А., Витупновский А. Г., Бочкарев М. Н.* Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // *Успехи химии.* – 2005. – **74**. – С. 1193–1215.
5. *Sokolnicki J., Wiglusz R., Radzki S. et al.* Spectroscopic behavior of hybrid materials obtained by the sol-gel technique // *Opt. Mater.* – 2004. – **26**. – P. 199–206.
6. *Xu K., Angell C. A.* Effect of N-substituents on protonation chemistry of trichlorophosphazenes // *Inorg. Chim. Acta.* – 2000. – **298**. – P. 16–23.
7. *Курсанов А. В.* Фосфозосульфонилы. Раздел 2 // *Фосфазосоединения.* – Киев: Наук. думка, 1965. – С. 16–78.
8. *Pietraszkiewicz M., Karpiuk J., Staniszewski K.* Highly luminescent lanthanide complexes based on dendrimeric phosphinoxides // *J. Alloys and compounds.* – 2002. – **341**. – P. 267–271.
9. *Boudjabi S., Dewynter G., Montero J.-L.* Synthesis of N-Phosphorylsulfamates (as Pyrophosphate and Carbamylphosphate Analogues) through an Imidate-Amidate Rearrangement // *Synlett.* – 2000. – No 5. – P. 716–718.

*Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка*

Надійшло до редакції 12.02.2008