



УДК 541.49:546.732

Даминбек ЗИЯТОВ,
Студент Национального университета Узбекистана
E-mail: ziatovdamin@gmail.com

Рецензент: д.х.н., проф. З.Ч. Кадирова

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА РАЗНОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА (II) С ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТ-ИОНАМИ И АЗОТИСТЫМ ГЕТЕРОЦИКЛОМ

Аннотация

Впервые синтезирован разнолигандный комплекс $[\text{Co}(\text{MAB})(i\text{-ProPS}_2)_2]$ и изучен его строения методами рентгенофазового, дериватографического, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Подтверждено участие диалкилдитиофосфорных и аминогрупп в комплексообразовании. На основе структурных данных рассмотрена характер взаимодействия молекул и способы их упаковки в кристаллических структурах.

Ключевые слова: синтез, разнолигандный комплекс, кристаллическая структура, диизопропилдитиофосфат кобальта, 2-амино-1-метилбензимидазол.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF MIXED LIGAND COORDINATION COMPOUNDS OF COBALT (II) WITH DIALKYLDITHIOPHOSPHATE IONS AND NITROGEN HETEROCYCLE

Annotation

For the first time, a mixed ligand complex $[\text{Co}(\text{MAB})(i\text{-ProPS}_2)_2]$ was synthesized and its structure was studied by XRD phase, X-ray structural, derivatographic analysis and IR spectroscopy. The participation of dialkyldithiophosphorus and amino groups in complex formation was confirmed. Based on the structural information, the nature of the interaction of molecules and the methods of their packing into crystal structures are considered.

Key words: synthesis, mixed ligand complex, crystal structure, cobalt diisopropyl dithiophosphate, 2-amino-1-methylbenzimidazole.

KOBALT (II) NING DIALKILDITIOFOSFAT IONLARI VA AZOT GETEROTSIKLI BILAN ARALASH LIGANDLI KOORDINATSION BIRIKMALARI SINTEZI VA TUZILISHI

Аннотация

Ilk marta aralash ligand kompleks $[\text{Co}(\text{MAB})(i\text{-ProPS}_2)_2]$ sintez qilindi va uning strukturasi rentgen fazali, rentgen strukturaviy tahlillar va IQ spektroskopiyasi yordamida o'rganildi. Kompleks hosil bo'lishda dialkilditiofosfor va amino guruhlarining ishtiroki tasdiqlandi. Strukturaviy ma'lumotlarga asosan, molekulalarining o'zaro ta'sirining tabiati va ularni kristall tuzilmalarga oqadoqlanish usullari ko'rib chiqildi.

Kalit so'zlar: sintez, aralash ligandli kompleks, kristall tuzilishi, kobalt diizopropilditiofosfat, 2-амино-1-метилбензимидазол.

Введение. Координационные соединения d-металлов с органическими лигандами, содержащими различные донорные атомы, являются хорошими моделями для изучения проблемы взаимного влияния лигандов в комплексах.

Производные 2-аминобензимидазола привлекли особое внимание благодаря своей биологической активности. Эти соединения обладают широким спектром биологической активности, такой как фунгицидная, бактерицидная и противовирусная [1-3]. Показано также, что широкий спектр биологической активности производных бензимидазола обусловлен высокой π -избыточностью этой гетероароматической структуры [4], что делает возможным образование за счет π - π стэкинга прочных комплексов «лиганд-биомиметик» [5]. С химической точки зрения гетероциклические бензимидазолы представляют интерес из-за их большой универсальности в качестве лигандов, которая обусловлена наличием нескольких потенциальных донорных атомов, их гибкостью и способностью координировать свои действия как в нейтральной, так и в депротонированной формах. В медицинской практике нашли применение производные 2-аминобензимидазола (астемизол, мебендазол, альбендазол, медамин, беномил) [6-8].

Целью данной работы является синтез, изучения свойств и структур координационного соединения $\text{Co}[(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2]_2$ с 2-амино-1-метилбензимидазола (MAB) и определить характер взаимодействия молекул в их кристаллических структурах.

Объекты и методы исследования. Внутриклеточные соединения $[\text{Co}(\text{RO})_2\text{PSS}]_3$ были получены реакцией обменного разложения между $(\text{RO})_2\text{PSSK}$ (DADTF) здесь $\text{R}=\text{Et}$, $i\text{Pr}$, $i\text{Bu}$ и солью хлорида кобальта (II) в водном растворе. Для этого к 0,24 г (0,001 моль) 6 мл $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 6 мл смеси вода-этанол (1:1 по объему) добавляли при перемешивании 5 мл (0,002 моль) водного раствора $(\text{RO})_2\text{PS}_2\text{K}$. После смешения выпал зеленый осадок. Реакционную смесь выдерживали в течение часа, затем осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали два раза водой, высушивали на воздухе. $T_{\text{пл}}=132^\circ\text{C}$.

Синтез $[\text{Co}(\text{MAB})((i\text{PrO})_2\text{PS}_2)_2]$. К раствору 0,24 г (0,001 моль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 6 мл смеси вода-этанол (1:1 по объему) добавляли 0,147 г (0,001 моль) MAB. К полученному раствору синего цвета добавили 1 мл (0,002 моль) водного раствора $(i\text{PrO})_2\text{PS}_2\text{K}$. После смешения выпал зелено-коричневый осадок, который отфильтровывали под вакуумом, промывали два раза водой и один раз охлажденным этанолом, высушивали на воздухе.

Аналогичным способом были получены смешаннолигандные комплексы диэтил- и диизобутилдитиофосфатов кобальта (II) с МАВ. Полученные комплексные соединения устойчивы при хранении, растворимы в ацетоне, бензоле, CHCl_3 , CCl_4 , малорастворимы в спирте, не растворимы в воде.

Анализ на С, Н, S, N полученных комплексов произведен на элементном анализаторе Carlo-Erba EA-1108.

Для изучения способа координации металлов с лигандами регистрировали ИК-спектры поглощения на ИК-Фурье спектрометре System-2000 фирмы Perkin-Elmer в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr.

Для установления индивидуальности синтезированных соединений изучали рентгенограммы, снятые на рентгеновском дифрактометре Model LabX XRD-6100 (Shimadzu, Япония) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

Кристаллографические параметры монокристаллов определены на дифрактометре «Crysalis Excalibur», $\text{CuK}\alpha$ -излучение от острофокусной трубки, монохроматизированное отражение от графитового кристалла. Для сбора данных использовали набор отражений. Сбор данных проводился при $T=25^\circ\text{C}$. Обработка данных выполнялась с помощью программы SHELXS86 и SHELXL93 [9]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении. Атомы водорода выявлены в разностном синтезе электронной плотности и уточнены изотропно.

Результаты и обсуждение. Анализ рентгенограмм синтезированных комплексов показывает, что они не содержат примесей исходных продуктов. Сравнение рентгенограмм комплексов кобальта (II) с соответствующими лигандами позволяет заключить, что они отличаются друг от друга как по межплоскостным расстояниям, так и по интенсивностям линий, следовательно, соединения имеют индивидуальную кристаллическую решетку (рис.1).

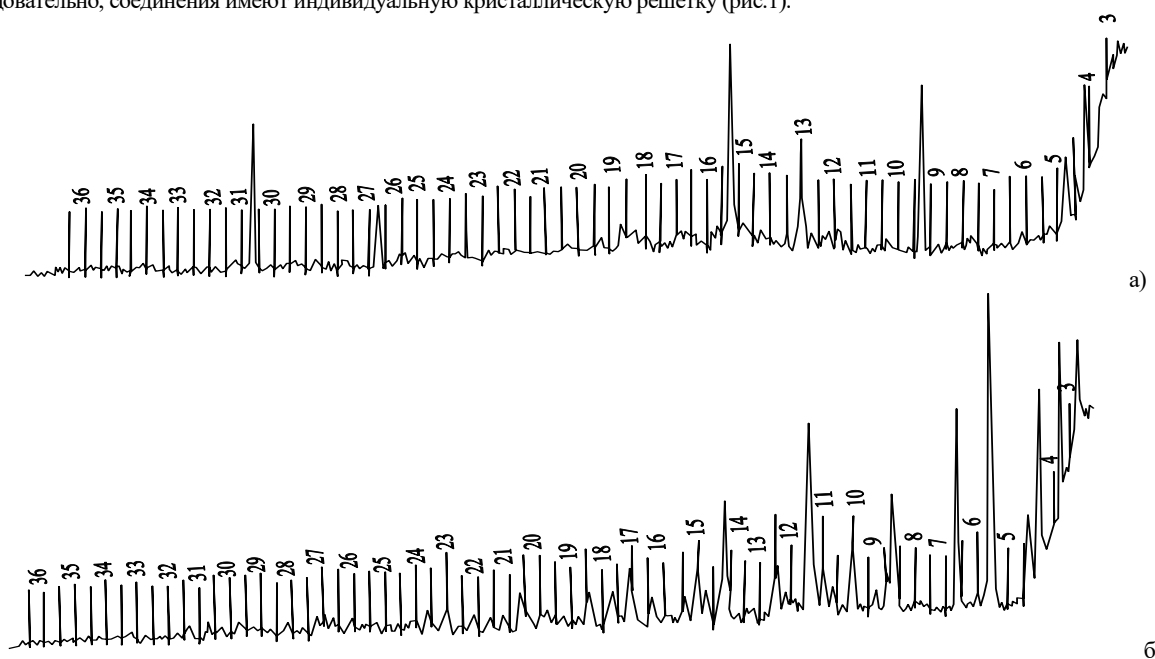


Рис. 1. Рентгенограмма: а) $[\text{Co}((\text{RO})_2\text{PSS})_3]$; б) $[\text{Co}(\text{MAB})((i\text{PrO})_2\text{PS}_2)_2]$

Была определена молекулярная и кристаллическая структура 5-координационного разнолигандного соединения $(i\text{PrO})_2\text{PS}_2\text{H}$ с МАВ и на основе структурных данных рассмотрен характер взаимодействия молекул и способы их упаковки в кристаллических структурах. Основные кристаллоструктурные данные приведены в таблицах 1-2.

Таблица 1. Основные межатомные расстояния d (Å) в структуре комплекса $[\text{Co}(\text{MAB})((i\text{PrO})_2\text{PS}_2)_2]$

Atom1	Atom2	Length	Atom1	Atom2	Length
Co1	S1	2.6553(3)	P2	O4	1.5775(2)
Co1	S2	2.3041(3)	P1	O1	1.5727(1)
Co1	S3	2.3327(2)	P1	O2	1.5790(2)
Co1	S4	2.5878(2)	P2	O3	1.5747(2)
Co1	N1	2.0167(2)	O4	C18	1.4348(1)
S1	P1	1.9708(2)	S4	P2	1.9715(2)
S2	P1	2.0042(2)	S3	P2	2.0025(2)

Как видно из рисунка 2, молекула имеет искаженное тригонально-бипирамидальное 5-координационное строение. Металлоцентр находится в немного искаженной сфере N^1S^4 -координации, включающей S-S-донорные атомы диизопропилдитиофосфата и атом *эндо*-циклического азота бензимидазола. Углы SCoS внутри 4 членного хелатного цикла имеют небольшие отклонения и равны $82.90\text{--}80.96^\circ$. Окружение атомов фосфора искаженно-тетраэдрическое (углы и SPS равны 110.4 , 108.7° и OPO 95.71 , 100.56° , соответственно), связь P-S равна 1.971 и 2.004 Å, расстояния P-O ($1.573\text{--}1.579$ Å) соответствуют одинарным связям.

Координационная связь Co-N локализована на *эндо*-циклическом N-атоме и длины связи, углы в бензимидазольном лиганде практически не отличаются от аналогичных структур 2-амино-1-метилбензимидазол хлоргидрата и 2-амино-1-метилбензимидазол дихлоркобальта (II). Аминогруппа копланарна с метильной группой (торсионный угол - $\text{C}^8\text{--N}^2\text{--C}^7\text{--N}^3$ равен 3.14°), длины связи Co-N (2.017 Å), связи Co-S лежат в диапазоне $2.304\text{--}2.665$ Å и сопоставимы с известными для комплексов дитиофосфорных кислот, содержащих лиганд в аналогичной ориентации.

Таблица 2. Основные валентные углы φ (град) в структуре комплекса $[\text{Co}(\text{MAB})((i\text{PrO})_2\text{PS}_2)_2]$

Атом1	Атом2	Атом3	Углы	Атом1	Атом2	Атом3	Углы
S1	Co1	S2	80.96	S1	P1	O2	114.45
S1	Co1	S3	92.3	S2	P1	O1	112.28

Электронный спектр соединения $[\text{Co}(\text{MAB})((i\text{PrO})_2\text{PS}_2)_2]$ имеет перегибы и максимумы при 245, 283, 333 и 418 нм (рис.4). Так как $\text{Co}(\text{II})$ имеет электронную конфигурацию d^7 основным термом является 4F с низколежащим возбужденным термом 4P [12].

Закключение. Таким образом, на основании результатов РСА, ИК-спектроскопии, элементного, рентгенофазового анализов установлены состав и структура комплексов $[\text{Co}(\text{MAB})((\text{RO})_2\text{PS}_2)_2]$. Показано, что в структуре комплексов наблюдается тригонально-бипирамидальная N^1S^4 -конфигурация ($[\text{Co}(\text{MAB})((i\text{PrO})_2\text{PS}_2)_2]$) с бидентатно координированными дитиофосфат-ионами. Дополнительно стабилизируется островная мономерная молекулярная структура без водородных связей

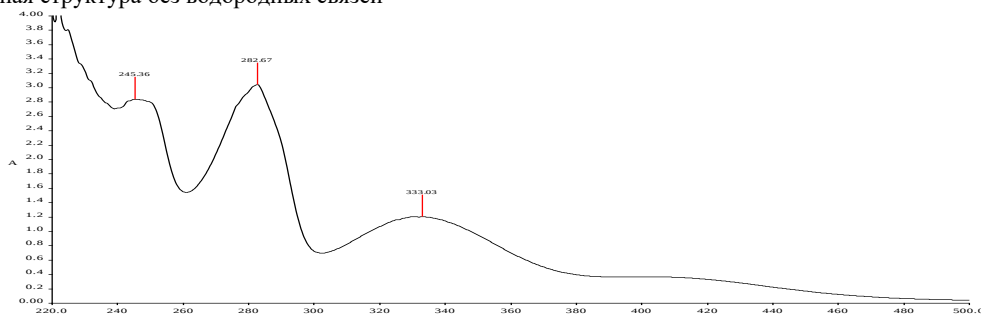


Рис.4. Электронные спектры комплекса $[\text{Co}(\text{MAB})((i\text{PrO})_2\text{PS}_2)_2]$

ЛИТЕРАТУРА

1. Ünal A., Eren B. FT-IR, dispersive Raman, NMR, DFT and antimicrobial activity studies on 2-(Thiophen-2-yl)-1H-benzo [d] imidazole //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2013. – V. 114. – P. 129-136;
2. Badran A. S., Ibrahim M. A. Synthesis, spectral characterization, DFT and in silico ADME studies of the novel pyrido [1, 2-a] benzimidazoles and pyrazolo [3, 4-b] pyridines //Journal of Molecular Structure. – 2023. – V. 1274. – P. 134454.
3. Alamshany Z. M., Tashkandi N. Y., Othman I. M., Anwar M. M., Nossier E. S. New thiophene, thienopyridine and thiazoline-based derivatives: Design, synthesis and biological evaluation as antiproliferative agents and multitargeting kinase inhibitors// Bioorganic chemistry. -2022. -V.127. -P. 105964.
4. Krishnakumar V., Seshadri S., Muthunatsen S. Analysis of vibrational spectra of 5, 6-dimethyl benzimidazole based on density functional theory calculations// Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. -2007. -V. 68. -N3. -P.811-816.
5. Bansal Y., Silakari O. The therapeutic journey of benzimidazoles: A review //Bioorganic & medicinal chemistry. – 2012. – V. 20. – N 21. – P. 6208-6236.
6. Wang X., Ling N., Che Q.T., Zhang Y.W., Yang H.X., Ruan Y., Zhao T.T. Synthesis, structure and biological properties of benzimidazole-based Cu (II)/Zn (II) complexes //Inorganic Chemistry Communications. – 2019. – V. 105. – P. 97-101.
7. Veerasamy R., Roy A., Karunakaran R., Rajak H. Structure–Activity Relationship Analysis of Benzimidazoles as Emerging Anti-Inflammatory Agents: An Overview //Pharmaceuticals. – 2021. – V. 14. – N 7. – P. 663
8. Hsu M. J., Chen H. K., Chen C. Y., Lien J. C., Gao J. Y., Huang Y.H., Huang S.W. Anti-angiogenic and anti-lymphangiogenic effects of a novel 2-aminobenzimidazole derivative// MFB. Frontiers in Oncology. -2022. -N12, 862326.
9. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. – 2015. – V.71. – N.1. – P. 3-8
10. Kumar S., Khajuria R., Jassal A.K., Hundal M.S., Pandey S.K. Syn-thesis and structural elucidation of new complexes of 2, 4-and 3, 5-dimethyl diphenyldithiophosphates with cobalt (II) //Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. -2015. -V. 71(2). -P. 221-227.
11. Сурпина Л.В., Гарновский А.Д., Колодяжный Ю.В., Осипов О.А. Квантовохимический расчет энергетических параметров молекул аминобензимидазолов // Коорд. химия. -1978. - Т.4. - С.1459-1461
12. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир. –Т.2. – 443 с.