

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

2 (70)

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

Т. Е. ЖАРҚЫНБЕК^{1,2}, Н. У. ҚЫСТАУБАЕВА², А. Е. МАЛМАКОВА¹,
М. Ф. ФАСХУТДИНОВ², К. Д. ПРАЛИЕВ¹, В. К. Ю¹

¹АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

²Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Республика Казахстан

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПИПЕРИДИНОКСИФОСФОНАТА С ИОНАМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Аннотация. В работе описано получение комплексов диметил[1-(2-этоксипропан-2-ил)-4-гидроксипиперидин-4-ил]фосфоната со свойством стимулятора роста растений с ионами переходных металлов (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} и Cu^{+2}). На основании анализа ИК-спектров полученных комплексов обнаружено образование связи N-Me⁺² и сдвиг полосы поглощения P=O по сравнению с аналогичной лиганда. Проведено моделирование с использованием полуэмпирического метода PM3. Показано, что энергетически наиболее выгодно образование комплекса, в котором ион двухвалентного металла образует координационные связи с атомами азота и кислорода с двойной связью на фосфоре при этом пиперидиновый цикл имеет конформацию «ванна».

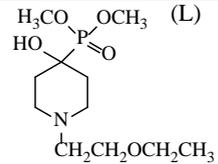
Ключевые слова: пиперидиноксифосфонат, ионы Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} и Cu^{+2} , комплексообразование, ИК-спектры, компьютерное моделирование.

Химические элементы, входящие в состав растений, организмов животных и человека, принимают участие в процессах обмена веществ и обладают выраженным биологическим действием, получили название *биогенных элементов*. Количественное содержание биоэлементов, входящих в состав организмов, зависит от среды обитания, способа питания, видовой принадлежности и т.п. [1]. Основную массу живого вещества (99,4%) составляют так называемые макроэлементы: O, C, H, Ca, N, K, P, Mg, S, Cl, Na. К числу микроэлементов, содержание которых в организме исчисляется тысячными и даже триллионными долями процента, относятся: железо, кобальт, марганец, медь, молибден, цинк, кадмий, фтор, йод, селен, стронций, бериллий, литий и др. Несмотря на их малое количественное содержание в организме, микроэлементам принадлежит значительная биологическая роль [2]. Мощное воздействие микроэлементов на физиологические процессы объясняется тем, что они вступают в теснейшую связь с биологически активными органическими веществами – гормонами, витаминами. Изучена также их связь со многими белками и ферментами. Именно указанными взаимоотношениями и определяются основные пути вовлечения микроэлементов в биологические процессы.

В настоящее время пользуются популярностью исследования в области синтеза металлоорганических комплексов. Эти соединения находят применение в различных сферах химии, начиная от катализаторов и заканчивая биологически активными веществами. Если говорить о последнем, то в

В таблице 1 приведены данные ИК-спектров лиганда (**L**) и его комплексов с солями (хлориды и сульфаты) переходных металлов. Все вещества имеют полосу поглощения гидроксильной группы при 3255.5- 3279.9 см⁻¹. Поглощение в области 919.3-938.4 и 1037.5-1113.7 отнесены к связям простого эфира (C-O-C) и P-O-C. Появление поглощения в спектре комплексов при 426.0-481.7 см⁻¹ свидетельствует о наличии связи азот-металл (N-Me⁺²) [8]. По сдвигу поглощения P=O связи на 1,3-6.7см⁻¹ в металлокомплексах по сравнению с полосой лиганда можно предположить ее участие в образовании комплекса. В платиновом комплексе его образование происходит по азоту пиперидинового цикла.

Таблица 1 – Основные полосы поглощения в ИК- спектрах диметил[1-(2-этоксипиперидин-4-ил)фосфоната (**L**) и его комплексов с солями переходных металлов

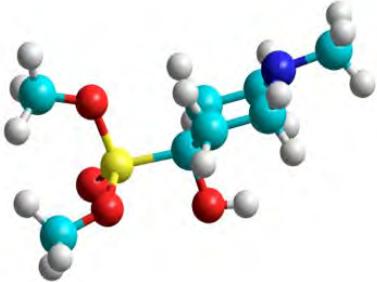
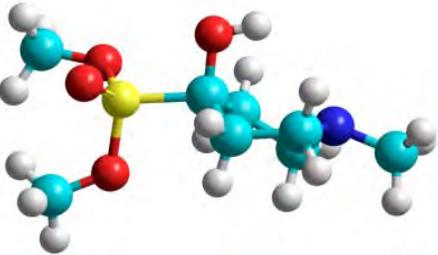
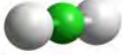
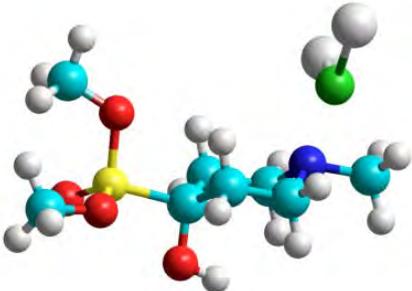
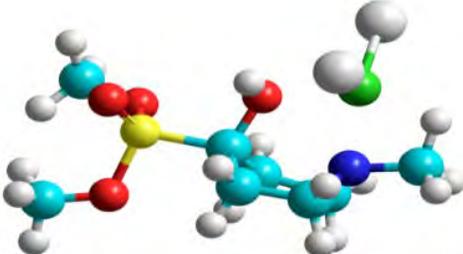
 $\text{H}_3\text{CO}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ (L) $\text{HO}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	CoCl ₂ (L) ₂	NiCl ₂ (L) ₂	CuCl ₂ (L) ₂	CoSO ₄ (L) ₂	MnSO ₄ (L) ₂	Отнесения
–	426.0	481.7	473.8	476.3	475.5	N-Me ⁺²
938.3 1025.7 1106.8	920.7, 1043.6, 1113.7	919.3, 1048,3 ш.	937.8, 1038.3, 1111.9	932.6, 1039.4, 1113.9	938.4, 1037.5, 1110.7	P-O-C, C-O-C
1219.5	1220.8	1218.4	1226.0	1225.3	1226.2	P=O
3255.9	3267.8	3279.0	3267.9	3268.7	3269.0	O-H

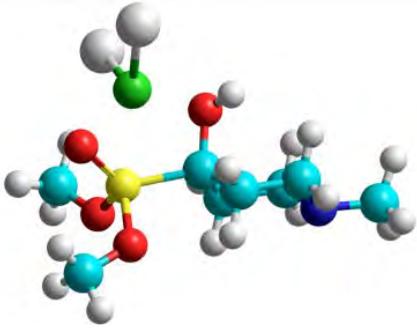
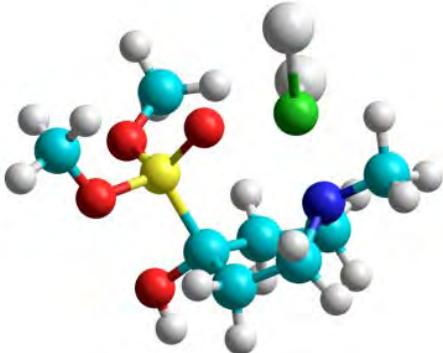
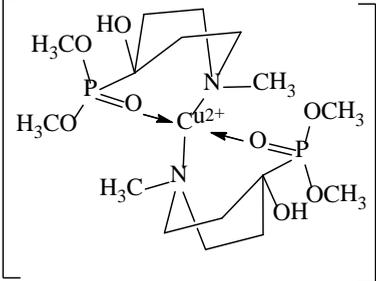
Оказалось, что спектры ЯМР-комплексов из-за сильного магнитного поля ионов металлов оказались не пригодны к расшифровке и, соответственно, по ним невозможно сделать заключение о строении комплекса. Для решения этой задачи привлечены возможности компьютерной химии. Моделирование проводилось полуэмпирическим методом РМЗ. Для ускорения оптимизации структур лиганда и комплексов его структура упрощена с заменой заместителя при атоме азота на метильную группу, при этом предполагается, что удлинение заместителя за счет стерических факторов незначительно влияет на теплоту образования комплекса. В качестве комплексообразующего модельного соединения взят хлорид двухвалентной меди. Точность оптимизации (градиент) установлен 0.01ккал/моль.

Для оценки теплоты образования системы лиганд-хлорид меди расчёты проводились для двух конформационных состояний гетероциклического кольца («кресло» и «ванна»), при этом расстояние между лигандом и хлористой медью было не менее 7Å для исключения сближения и образования координационных связей при оптимизации.

Так как учитывалась возможность образования координационных связей трех групп или фрагментов лиганда рассчитаны 4 более вероятных структур (таблица 2) комплекса. После операции оптимизации наиболее вероятных

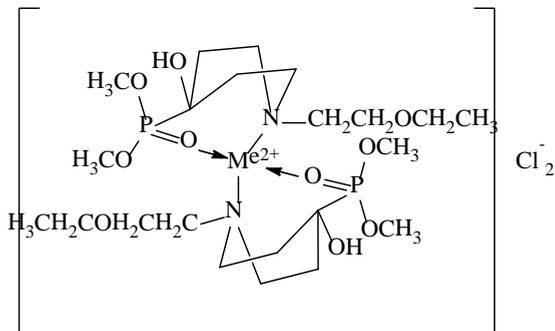
Таблица 2 – Вероятные конформации лиганда и комплексов и теплоты их образования

Исходная система (лиганд «кресло»)	  <p data-bbox="516 553 980 575">Теплота образования HF= -200.893ккал/моль</p>
Исходная система (лиганд «ванна»)	  <p data-bbox="516 844 980 866">Теплота образования HF= -202.286ккал/моль</p>
Комплекс 1 (Cu ⁺² , N, «кресло»)	 <p data-bbox="516 1172 980 1193">Теплота образования HF= -258.157ккал/моль</p>
Комплекс 2 (Cu ⁺² , N, OH, «ванна»)	 <p data-bbox="516 1463 980 1483">Теплота образования HF= -261.256ккал/моль</p>

<p>Комплекс 3 (Cu⁺², P=O, OH, «кресло»)</p>	 <p>Теплота образования HF= -261.677ккал/моль</p>
<p>Комплекс 4 (Cu⁺², N, P=O, «ванна»)</p>	 <p>Теплота образования HF= -267.960ккал/моль</p>
	

структур комплекса оценивалась величина теплоты образования. Расчёты показывают, что энергетически наиболее выгодно образование комплекса 4 (HF = -267.960 ккал/моль), в котором ион двухвалентного металла образует координационные связи с атомами азота и кислорода с двойной связью на фосфоре. Основными точками для образования координационных связей между молекулой лиганда – диметил(4-гидрокси-1-метилпиперидил-4)фосфоната, и ионом двухвалентной меди являются азот и кислород с двойной связью на фосфоре, располагающей наибольшей электронной плотностью. Вторая молекула лиганда «присоединяется» к иону металла аналогичным образом. Природа заместителя у атома азота пиперидинового цикла и металла существенного влияния на величину теплоты образования комплекса не оказывает.

Таким образом, наиболее вероятной структурой комплекса диметил[4-гидрокси-1-(2-этоксипиперидил)-4-ил]фосфоната с ионом двухвалентного металла является:



Таким образом, получены комплексы диметил[1-(2-этоксипиперидин-4-ил)-4-гидрокси-1-(2-этоксипиперидин-4-ил)фосфоната с ионами переходных металлов (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} и Cu^{+2}). В ИК- спектрах комплексов сдвиг полосы поглощения $\text{P}=\text{O}$ по сравнению с аналогичной в лиганде и появление поглощения $\text{N}-\text{Me}^{+2}$ свидетельствует об их участии в образовании металлокомплекса. Моделирование полуэмпирическим методом РМЗ показывает, что энергетически наиболее выгодно образование комплекса, в котором ион двухвалентного металла образует координационные связи с атомами азота и кислорода с двойной связью на фосфоре при этом пиперидиновый цикл имеет конформацию «ванна».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ход реакции и индивидуальность соединений контролируют методом ТСХ на оксиде алюминия III степени активности, с проявлением пятен парами йода. ИК-спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» между пластинками КВг.

Общая методика получения комплексов. Предварительно приготовленные растворы 1,0 ммоль диметил[1-(2-этоксипиперидин-4-ил)-4-гидрокси-1-(2-этоксипиперидин-4-ил)фосфоната (**L**) в 10 мл и 2,0 ммоль соответствующей соли в 10 мл этанола смешивают и помещают в ультразвуковую баню на 30 мин.

Ди-{диметил[1-(2-этоксипиперидин-4-ил)-4-гидрокси-1-(2-этоксипиперидин-4-ил)фосфонат}кобальт дихлорид. Выход 67,8%, т.пл. 118-128°C.

Найдено, % : С 38,51; Н 6,98; N 4,01. $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{CoCl}_2$

Вычислено, % : С 38,22; Н 6,98; N 4,04.

ИК-спектр, cm^{-1} : 426.0 ($\text{N}-\text{Co}^{+2}$); 920.7, 1043.6, 1113.7 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 1220.8 ($\text{P}=\text{O}$); 3267.8 ($\text{O}-\text{H}$).

Ди-{диметил[1-(2-этоксипиперидин-4-ил)-4-гидрокси-1-(2-этоксипиперидин-4-ил)фосфонат}кобальт сульфат. Выход 65,3%, т.пл. 128-135°C.

Найдено, % : С 36,71; Н 6,79; N 3,71. $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{CoSO}_4$

Вычислено, % : С 36,88; Н 6,74; N 3,90.

ИК-спектр, cm^{-1} : 476.3 (N-Co⁺²); 932.6, 1039.4, 1113.9 (P-O-C, C-O-C); 1225.3 (P=O); 3268.7 (O-H).

Ди-{диметил[1-(2-этоксипиперидин-4-ил)]фосфонат}никельдихлорид. Выход 75,2%, т.пл. 141-151°C.

Найдено, % : С 38,49; Н 7,05; N 3,97. C₂₂H₄₈N₂O₁₀P₂NiCl₂

Вычислено, % : С 38,23; Н 6,98; N 4,04.

ИК-спектр, cm^{-1} : 481.7 (N-Ni⁺²); 919.3, 1048,3 ш. (P-O-C, C-O-C); 1218.4 (P=O); 3279.0 (O-H).

Ди-{диметил[1-(2-этоксипиперидин-4-ил)]фосфонат}купрумдихлорид. Выход 75,2%, т.пл. 107-112°C.

Найдено, % : С 37,75; Н 6,85; N 3,91. C₂₂H₄₈N₂O₁₀P₂CuCl₂

Вычислено, % : С 37,97; Н 6,93; N 4,02.

ИК-спектр, cm^{-1} : 473.8 (N-Cu⁺²); 937.8, 1038.3, 1111.9 (P-O-C, C-O-C); 1226.0 (P=O); 3267.9 (O-H).

Ди-{диметил[1-(2-этоксипиперидин-4-ил)]фосфонат}марганец сульфат. Выход 70,1%, т.пл. 106-114°C.

Найдено, % : С 37,25; Н 6,88; N 4,01. C₂₂H₄₈N₂O₁₀P₂MnSO₄

Вычислено, % : С 37,09; Н 6,77; N 3,92.

ИК-спектр, cm^{-1} : 475.5(N-Mn⁺²); 938.4, 1037.5, 1110.7 (P-O-C, C-O-C); 1226.2 (P=O); 3269.0 (O-H).

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК, ПЦФ BR05234667 and ГФ AR05131025.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Булыгин С.Ю., Демишев Л.Ф., Доронин В.А., Заришняк А.С., Пашенко Я.В., Туровский Ю.Е., Фатеев А.И., Яковенко М.М. Микроэлементы в сельском хозяйстве / Под ред. чл.-кор. УААН, д. с.-х. наук, проф. С. Ю. Булыгина. – Днепропетровск: «Січ», 2007. – 100 с.

[2] Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 746 с.

[3] Noffke A.L., Habtemariam A., Pizarro A.M., Sadler P.J. Designing organometallic compounds for catalysis and therapy // Chem. Commun. – 2012. – 48(4). – P. 5219-5246. – DOI: 10.1039/c2cc30678f

[4] Yuan Z., Shen X. Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of Cu(II), Ru(II), and Pt(II) compounds with an anthracene-containing tripodal ligand // RSC Advances. – 2015. – 5(14). – 10521-10528. DOI: 10.1039/C4RA09168J

[5] Kukhar V.P., Hudson H.R. Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids, Chemistry and Biological Activity // J. Wiley & Sons Ltd: New York, 2000. – 634 p.

[6] Коноплев В.Е. Прямое металлирование органических соединений комплексами переходных металлов: Монография. – М., 2015. – С. 63.

[7] Пред. пат. 5011 РК. МКИ^сС07F211/48, А61N 43/40. 1-(2-этоксипиперидин)-4-(диметоксифосфорил)-4-гидроксипиперидин, обладающий стимулирующей рост растений активностью / Ю В.К., Пралиев К.Д.; заявл. 28.12.95; опубл. 15.08.97. Бюл. №3.

[8] Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: Справочные материалы: М.: МГУ, 2012. – 55 с.

REFERENCES

- [1] Bulygin S.Ju., Demishev L.F., Doronin V.A., Zarishnjak A.S., Pashhenko Ja.V., Turovskij Ju.E, Fateev A.I., Jakovenko M.M. Mikrojelementy v sel'skom hozjajstve / Pod red. chl.-kor. UAAAN, d. s.-h. nauk, prof. S. Ju. Bulygina. Dnipropetrovsk: «Sich», 2007. 100 p.
- [2] Jel'shenbrojh K. Metalloorganicheseskaja himija. M.: BINOM. Laboratorija znanij, 2011. 746 p.
- [3] Noffke A.L., Habtemariam A., Pizarro A.M., Sadler P.J. Designing organometallic compounds for catalysis and therapy // Chem.Commun. 2012. 48(4). P. 5219-5246. DOI: 10.1039/c2cc30678f
- [4] Yuan Z., Shen X. Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of Cu(II), Ru(II), and Pt(II) compounds with an anthracene-containing tripodal ligand // RSC Advances. 2015. 5(14). 10521-10528. DOI: 10.1039/C4RA09168J
- [5] Kukhar V.P., Hudson H.R. Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids, Chemistry and Biological Activity // J. Wiley & Sons Ltd: New York, 2000. 634 p.
- [6] Konoplev V.E. Prjamoe metallirovanie organicheskih soedinenij kompleksami perehodnyh metallov: Monografija. M., 2015. P. 63.
- [7] Pred. pat. 5011 RK. MKI⁶S07F211/48, A61N 43/40. 1-(2-jetoksijetil)-4-(dimetoksifosforil)-4-gidroksipiperidin, obladajushhij stimulirujushhej rost rastenij aktivnost'ju / Ju V.K., Praliev K.D.; zajavl. 28.12.95; opubl. 15.08.97. Bjul. №3.
- [8] Tarasevich B.N. IK-spektry osnovnyh klasssov organicheskih soedinenij: Spravochnye materialy: M.: MGU, 2012. 55 p.

Резюме

*Т. Е. Жарқынбек, Н. У. Қыстаубаева, А. Е. Малмакова,
М. Ф. Фасхутдинов, Қ. Ж. Пірәлиев, В. К. Ю*

ЕКІ ВАЛЕНТТІ МЕТАЛЛ ИОНДАРЫ
БАР ПИПЕРИДИНОКСИФОСФОНАТ КЕШЕНДЕРІНІҢ
СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫСЫ

Жұмыста ауыспалы металл иондары (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} пен Cu^{+2}) бар өсімдіктердің өсуін ынталандырушы қасиетке ие диметил[1-(2-этоксиперидин-4-ил)фосфонат кешендерінің алынуы сипатталған. Алынған кешендердің ИҚ-спектрлерін талдау негізінде N-Me^{+2} байланысының түзілуі және ұқсас лигандпен салыстырғанда P=O сіңіру жолағының ығысуы анықталды. Модельдеу РМЗ жартылай эмпирикалық әдісін қолдану арқылы жүргізілген. Нәтижесінде, екі валентті металл ионы фосфордағы қос байланыс арқылы азот және оттегі атомдарымен координациялық байланыстар түзіп, кешеннің пайда болуы энергетикалық тұрғыдан тиімді, әрі осы жағдайда пиперидин сақинасы «ванна» конформациясына ие болатындығы көрсетілген.

Түйін сөздер: пиперидиноксифосфонат, Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} және Cu^{+2} иондары, кешен түзу, ИҚ спектрлері, компьютерлік модельдеу.

Summary

*T. E. Zharkynbek, N. U. Kystaubayeva, A. E. Malmakova,
M. F. Faskhutdinov, K. D. Praliyev, V. K. Yu*

**SYNTHESIS AND STRUCTURE
OF PIPERIDINOXYPHOSPHONATE COMPLEXES
WITH IONS OF BIVALENT METALS**

The synthesis of the complexes of dimethyl [1-(2-ethoxyethyl)-4-hydroxypiperidin-4-yl]phosphonate possessing the property of a plant growth stimulator, with transition metal ions (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} and Cu^{+2}) has been described. Based on the analysis of the IR spectra of the obtained complexes, the formation of N- Me^{+2} bond and the shift of absorption band of P = O has been revealed in comparison with the analog of the ligand. Modeling has carried out using the semi-empirical PM3 method. It has been shown that the formation of a complex in which a divalent metal ion forms coordination bonds with nitrogen and oxygen atoms of P=O is energetically most advantageous, while the piperidine ring has the “boat” conformation.

Keywords: piperidinoxyphosphonate, Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} and Cu^{+2} ions, complexation, IR spectra, computer modeling.