

УДК 546.73:544.653 577.112.34

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА НА ОСНОВЕ *N*-(2,5- БИС(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)ФЕНИЛ)- α - ДИФЕНИЛФОСФОРИЛГЛИЦИНАТА

© 2023 г. И. Ф. Сахапов^{a, *}, А. А. Кагилев^{a, b}, А. О. Кантюков^{a, b}, И. К. Михайлов^{a, b},
О. С. Софьичева^a, Д. Р. Исламов^c, З. Н. Гафуров^a, Д. Г. Яхваров^{a, b, **}

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, 420088 Россия

^bХимический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский)
федеральный университет, Казань, 420008 Россия

^cЛаборатория структурного анализа биомacroмолекул ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Казань, 420011 Россия

*e-mail: ilyas.sakhapov@iopc.ru

**e-mail: yakhvar@iopc.ru

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Получен и охарактеризован новый бисхелатный комплекс кобальта (II) [Co(DPG)₂(DMF)₂] (**1**), где DPG – *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилглицинат, являющийся первым примером комплекса кобальта, содержащего в своей структуре фосфорилированное производное α -аминокислоты. Методом рентгеновской дифракции определена октаэдрическая координационная геометрия комплекса кобальта **1**. Установлено, что электрохимическое восстановление полученного комплекса кобальта является необратимым двухэлектронным процессом ($E_p^{red} = -1.70$ В отн. Ag/AgNO₃, 1×10^{-2} М в CH₃CN), приводящим к образованию металлического кобальта, адсорбированного на поверхности рабочего электрода.

Ключевые слова: α -фосфино- α -аминокислота, α -дифенилфосфорилглицинат, комплекс кобальта, рентгеновская дифракция, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0044457X23601098, EDN: WOIXFC

ВВЕДЕНИЕ

Аминокислоты, как природные, так и синтетические, являются одним из важнейших классов соединений за счет разнообразия их функций. Благодаря этому они находят широкое применение в различных областях синтетической химии, биохимии, медицины и каталитической химии, выполняя роль синтетических строительных блоков, органических катализаторов, и лигандов металлокомплексных катализаторов для получения практически значимых соединений [1–7]. Стоит отметить, что последние 10 лет активно растет интерес к синтетической модификации природных аминокислот путем введения в структуру α -аминокислоты фосфорорганических групп, [8–12] которые не только расширяют разнообразие природных α -аминокислот, но и оказывают значительное влияние на свойства α -аминокислот, придавая модифицированным производным по-

вышенную стабильность и настраивая их каталитические характеристики [13, 14].

N-замещенные α -фосфино- α -аминокислоты получают по реакции трехкомпонентной конденсации при комнатной температуре путем смешивания растворов соответствующего амина, вторичного фосфина и глиоксиловой кислоты в диэтиловом эфире или метаноле [15]. Данный метод является наиболее простым и селективным способом получения фосфорилированных в α -положение производных природных α -аминокислот, которые нашли применение в качестве лигандов высокоэффективных каталитических систем на основе переходных металлов для процессов олиго- и полимеризации этилена благодаря наличию гибридного PCO-фрагмента [16]. В зависимости от выбора используемых заместителей при NH-группе в α -фосфино- α -аминокислотах, продуктами реакции могут являться как короткие

α -олефины (бутен-1, гексен-1), так и моноомальные полиэтилены [17–20]. В настоящее время известно большое количество комплексов переходных металлов, образованных α -фосфино- α -аминокислотами. В качестве комплексообразователя в этих системах выступают ионы таких металлов как никель, хром, марганец, молибден, вольфрам и др. [10, 21, 22]. Однако, на сегодняшний день, в мировой литературе отсутствуют данные о комплексах кобальта, образованных α -фосфино- α -аминокислотами, хотя кобальт является одним из эссенциальных микроэлементов, и выполняет функцию кофактора ферментов кобаламинов, в том числе цианокобаламина (витамина В12). Таким образом, сочетание модифицированной природной аминокислоты с эссенциальным микроэлементом – кобальтом, представляется интересной и важной задачей для получения биологически активных соединений.

Целью настоящей работы является синтез и исследование структуры и свойств комплекса кобальта (II), образованного двумя эквивалентами *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилглицината.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты, связанные с подготовкой исходных реагентов и проведением электрохимических исследований, были выполнены в инертной атмосфере (азот, 99.6%) с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Получение комплекса **1** проводили в отсутствие атмосферы инертного газа. *N,N*-Диметилформамид (ДМФА) очищали трехкратной перегонкой над гидридом кальция в инертной атмосфере. Коммерческий CoBr_2 (Sigma–Aldrich) использовался без дополнительной очистки. Лиганд *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилглицинат был образован *in situ* вследствие окисления *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфиноглицина, полученного по ранее разработанной нами методике [23].

Синтез комплекса [Co(DPG)₂(DMF)₂] (1). Навеску лиганда *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфиноглицина (1.99 г, 4.4 ммоль) растворили в абсолютном ДМФА (5 мл) и добавили полученный желтый раствор к темно-синему раствору дибромиды кобальта (0.48 г, 2.2 ммоль) в 5 мл абсолютного ДМФА. Полученный темно-зеленый раствор перемешивали 24 часа при комнатной температуре. Через 36 часов наблюдалось медленное образование осадка красно-оранжевого цвета и кристаллов биселатного комплекса кобальта **1**, содержащего две молекулы *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилглицината и две молекулы

ДМФА на один атом кобальта. Выход комплекса составил 1.68 г (67%).

Элементный анализ выполнен на CHNS высокотемпературном анализаторе Elementar vario MACRO cube:

	C	H	N
Найдено, %:	56.88	5.03	5.15
Для $\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{CoN}_4\text{O}_{16}\text{P}_2$			
вычислено, %:	57.00	4.96	4.92

В исследованиях методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) концентрация исследуемого комплекса **1** составляла 5×10^{-3} М в ДМФА, концентрация фонового электролита *n*-Bu₄NBF₄ составляла 1×10^{-1} М. Объем рабочего раствора составлял 5 мл. Все эксперименты проводили в атмосфере инертного газа (азота) в трехэлектродной электрохимической ячейке, оснащенной рабочим электродом, вспомогательным электродом и электродом сравнения (ЭС). В качестве рабочего электрода использовался стеклоглеродный электрод (СУ, рабочая поверхность 3.14 мм²). В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока диаметром 1 мм. В качестве ЭС использовали систему Ag/AgNO₃, 1×10^{-2} М в CH₃CN ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В; относительно нас. к. э. +0.17 В). ЦВА-кривые записывали при постоянной скорости развертки потенциала рабочего электрода 50 мВ/с при помощи потенциостата E2P фирмы BASi Epsilon (США) с программным обеспечением Epsilon-EC-USB-V200.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов комплекса **1** был проведен на четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy S с детектором HyPix и микрофокусной рентгеновской трубкой PhotonJet с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ (1.54184 Å) при температуре 100 К. Полученные данные были проиндексированы и интегрированы с помощью пакета программ CrysAlisPro. Учет поглощения проведен с использованием модуля ABSPACK: численная коррекция поглощения на основе гауссовского интегрирования по многогранной кристаллической модели и эмпирическая коррекция поглощения на основе сферических гармоник в соответствии с симметрией кристалла. Модуль GRAL использовался для анализа систематических затуханий и определения пространственной группы симметрии. Структура была решена прямым методом с использованием SHELXT [24] и уточнена методом наименьших квадратов с использованием SHELXL [25]. Все неводородные атомы были уточнены анизотропно. Атомы водорода помещены в расчетные положения и уточнены в модели наездника. Изображения сгенерированы с помощью программы Mercury 4.1 [26]. Кристаллы были получены методом

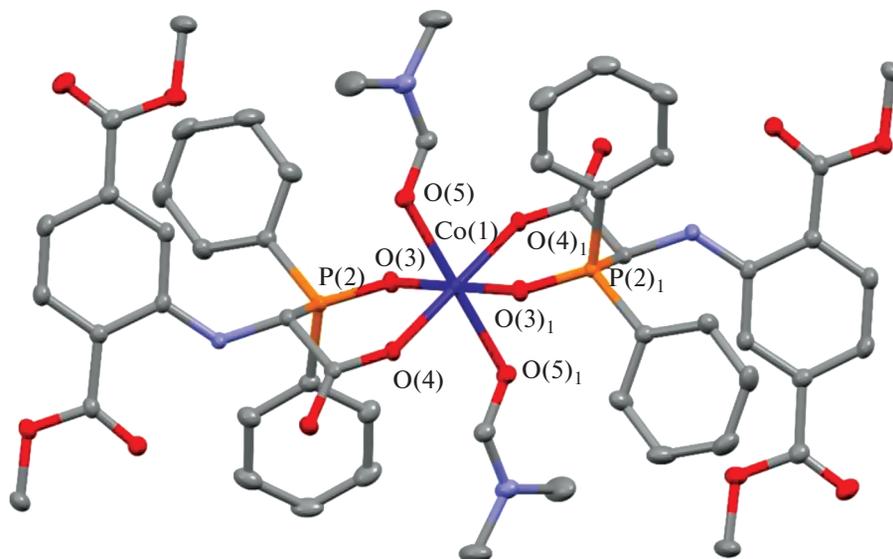


Рис. 1. Общий вид молекулы **1** в кристалле (атомы водорода не показаны).

медленного испарения. Структурные данные депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>), CCDC: 2259215.

Кристаллографические данные кобальтового комплекса $C_{54}H_{56}CoN_4O_{16}P_2$ ($M = 1137.89$ г/моль): моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$ (№ 14), $a = 9.57910(10)$ Å, $b = 34.0996(3)$ Å, $c = 8.21580(10)$ Å, $\beta = 103.0330(10)^\circ$, $V = 2614.51(5)$ Å³, $Z = 2$, $T = 101(1)$ К, $\mu(CuK\alpha) = 3.795$ мм⁻¹, $D_{calc} = 1.445$ г/см³, 35914 измерено отражений ($5.184^\circ \leq 2\theta \leq 154.398^\circ$),

из них уникальных: 5382 ($R_{int} = 0.0406$, $R_{sigma} = 0.0233$), которые использовались во всех расчетах. $R_1 = 0.0337$ ($I > 2\sigma(I)$) и $wR_2 = 0.0845$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе представлен синтез первого примера комплекса кобальта на основе α -фосфино- α -аминокислоты *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилглицината (схема 1, комплекс **1**), структура которого была подтверждена методом рентгеновской дифракции.

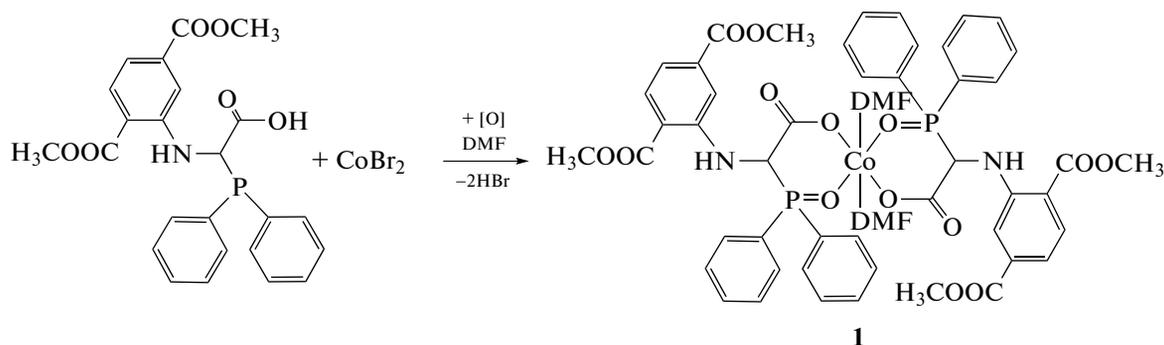


Схема 1. Синтез комплекса **1**.

Согласно рентгенодифракционным данным, комплекс кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1$. В элементарной ячейке наблюдали одну молекулу комплекса с двумя скоординированными к металлическому центру молекулами ДМФА и двумя молекулами *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилгли-

цината. Геометрия металлического центра в пространстве представлена в виде октаэдра (рис. 1).

В табл. 1 представлены длины связей и валентные углы атомов, связанных с металлическим центром в комплексе **1**. Методом циклической вольтамперометрии были исследованы электрохимические свойства комплекса **1**.

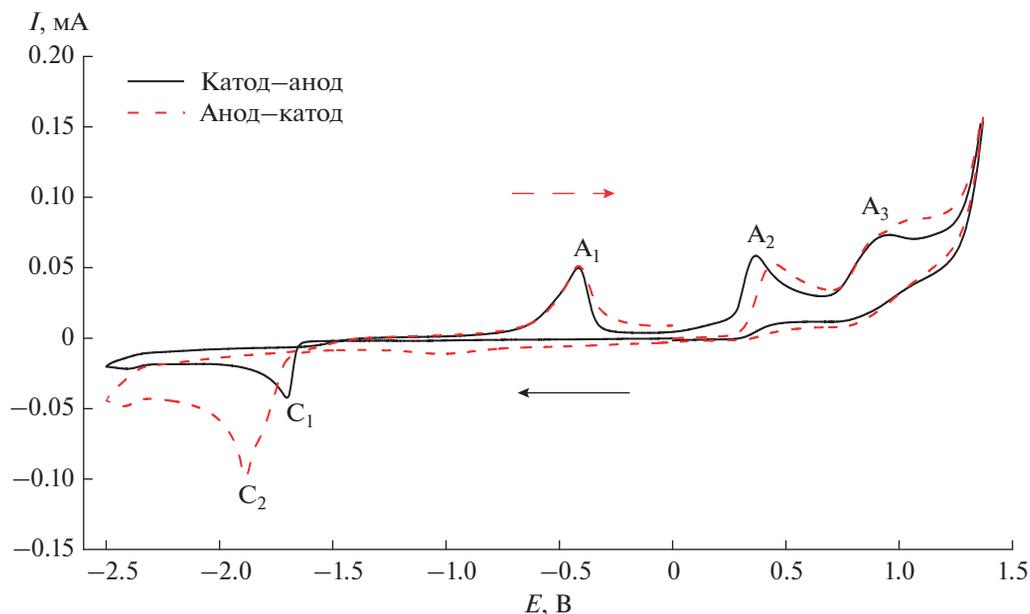


Рис. 2. ЦВА-кривые комплекса **1**. Развертка потенциала рабочего электрода от 0.00 до -2.50 В, обратно до 1.40 В и далее до 0.00 В (сплошная линия); от 0.00 до 1.40 В, далее до -2.50 В и обратно до 0.00 В (пунктир).

Таблица 1. Длины связей и валентные углы между атомами для комплекса **1**

Длина связей, Å	
Co(1)–O(3)	2.077(1)
Co(1)–O(4)	2.052(1)
Co(1)–O(3) ₁	2.077(1)
Co(1)–O(4) ₁	2.052(1)
Co(1)–O(5)	2.184(1)
Co(1)–O(5) ₁	2.184(1)
P(2)=O(3)	1.498(1)
P(2) ₁ =O(3) ₁	1.498(1)
Валентный угол, град	
O(3)–Co(1)–O(4)	91.44(4)
O(3) ₁ –Co(1)–O(4) ₁	91.44(4)
O(4)–Co(1)–O(5) ₁	88.12(4)
O(3) ₁ –Co(1)–O(5) ₁	88.58(4)
O(3) ₁ –Co(1)–O(5)	88.58(4)
O(4) ₁ –Co(1)–O(5)	88.12(4)

На рис. 2 изображены ЦВА-кривые комплекса **1** с различным направлением сканирования потенциала рабочего электрода. Значения потенциалов пиков, фиксируемых на ЦВА-кривой, приведены в табл. 2. На ЦВА-кривой, изображенной сплошной линией, развертка потенциала рабочего электрода проводилась сначала в сторону катодных значений до потенциала -2.50 В. В катодной области потенциалов в этом случае наблюдается необратимый пик восстановления C_1 , который соответствует электрохимическому двухэлектронному процессу восстановления Co(II) в Co(0) с образованием металлического кобальта, имеющего пик реокисления при потенциалах пика A_1 , как и в случае ранее описанного процесса электрохимического восстановления дибромиды кобальта [27]. Стоит отметить, что при сканировании ЦВА-кривой сначала в сторону анодных значений (пунктирная линия на рис. 2) пик восстановления комплекса смещается в более отрицательную область потенциалов (C_2), что может свидетельствовать об обра-

Таблица 2. Потенциалы пиков (± 0.01 В)* на ЦВА-кривых комплекса **1**, концентрация субстрата (5×10^{-3} М) в ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (1×10^{-1} М) (стеклоуглеродный электрод, скорость развертки – 50 мВ/с)

Соединение	Катодные пики	E_p^{red} , В	Анодные пики	E_p^{ox} , В
1	C_1	-1.70	A_1	-0.40
	C_2	-1.88	A_2	0.36
			A_3	0.95

*ЦВА регистрировали без IR-компенсации. Все потенциалы относительно ЭС Ag/AgNO₃ 1×10^{-2} М раствор в CH₃CN ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В).

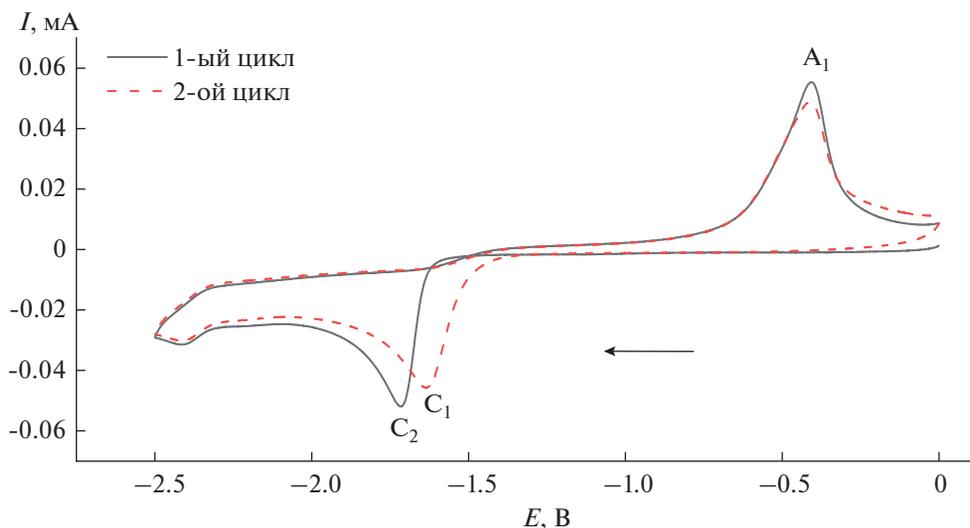


Рис. 3. ЦВА-кривые комплекса **1**. Развертка потенциала рабочего электрода от 0.00 до -2.50 В, обратно до 0.00 В (сплошная линия); второй цикл от 0.00 до -2.50 В, обратно до 0.00 В (пунктир).

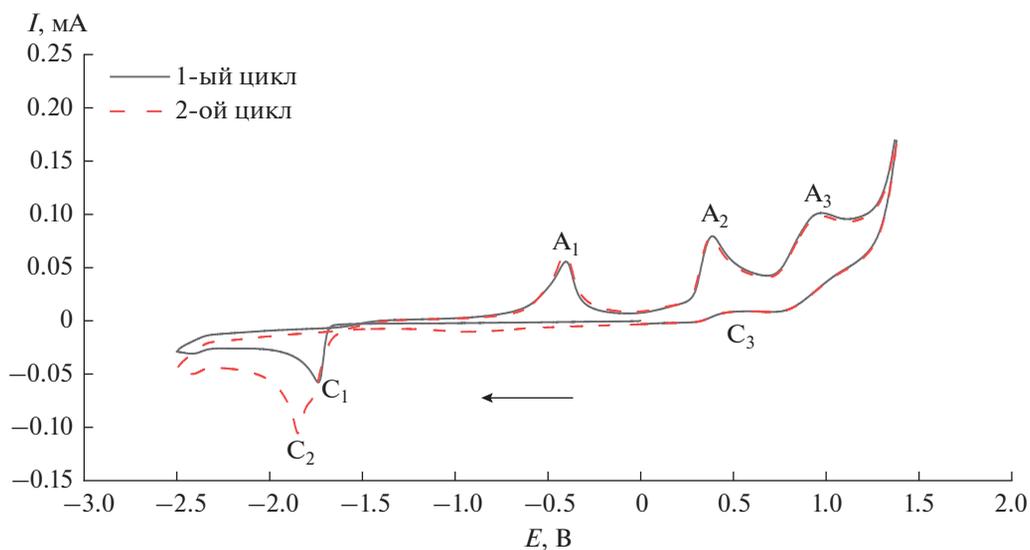


Рис. 4. ЦВА-кривые комплекса **1**. Развертка потенциала от 0.00 до -2.50 В, обратно до 1.40 В и далее до 0.00 В (сплошная линия); второй цикл от 0.00 до -2.50 В, обратно до 1.40 В и далее до 0.00 В (пунктир).

зовании новых частиц в растворе в результате электроокислительных процессов (пики A_2 и A_3). При нескольких циклах сканирования потенциала рабочего электрода только в катодную область (от 0.00 до -2.50 В, два цикла) происходит небольшое смещение пика C_1 (рис. 3), что, вероятно, связано с модификацией поверхности рабочего электрода металлическим кобальтом. Стоит отметить, что при достижении пика A_2 с последующим сканированием потенциала рабочего электрода в область катодных значений, появления пика C_2 не наблюдается. Следовательно, для образования новой комплексной формы комплекса кобальта,

восстанавливающейся при потенциале пика C_2 (рис. 2), необходимо предварительное более глубокое окисление исследуемого комплекса **1** при потенциалах пика A_3 .

Более того, образование пика C_2 можно также заметить при двукратном сканировании ЦВА-кривой от 0.00 до -2.50 В и далее до 1.40 В (два цикла, рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований был получен новый комплекс кобальта(II) на основе

N-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенил-фосфорилглицината (**1**). Структура комплекса **1** установлена методом рентгеновской дифракции. Определено, что ион кобальта в комплексе имеет октаэдрическую координационную геометрию. Электрохимические свойства комплекса **1** были исследованы методом циклической вольтамперометрии. Установлено, что при потенциале первого пика восстановления ($E_p^{\text{red}} = -1.70$ В отн. Ag/AgNO₃, 1×10^{-2} М в CH₃CN) происходит электрохимическое двухэлектронное восстановление металлического центра комплекса **1** с образованием металлического кобальта.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Дифракционные исследования и элементный анализ проведены на оборудовании ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-08051) и гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект НШ-4078.2022.1.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kotha S., Goyal D., Chavan A.S. // J. Org. Chem. 2013. V. 78. № 24. P. 12288. <https://doi.org/10.1021/jo4020722>
- Noisier A.F.M., Brimble M.A. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 18. P. 8775. <https://doi.org/10.1021/cr500200x>
- Mondal S., Chowdhury S. // Adv. Synth. Catal. 2018. V. 360. № 10. P. 1884. <https://doi.org/10.1002/adsc.201800011>
- Lewis J.C. // Curr. Opin. Chem. Biol. 2015. V. 25. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2014.12.016>
- Heravi M.M., Vavsari V.F. // Adv. Heterocycl. Chem. 2015. V. 114. P. 77. <https://doi.org/10.1016/bs.aihch.2015.02.002>
- Roy S.G., De P. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 20. P. 41084. <https://doi.org/10.1002/app.41084>
- Зарезин Д.П., Ненайденко В.Г. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 3. С. 248.
- Софьичева О.С., Кислицын Ю.А., Нестерова А.А., Добрынин А.Б., Яхваров Д.Г. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 5. С. 456.
- Soficheva O.S., Nesterova A.A., Dobrynin A.B. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 4. P. 516. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.07.038>
- Lach J., Peulecke N., Kindermann M.K. et al. // Tetrahedron 2015. V. 71. № 30. P. 4933. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.05.101>
- Wardle N., Annie Bligh S., Hudson H. // Curr. Org. Chem. 2007. V. 11. № 18. P. 1635. <https://doi.org/10.2174/138527207783221200>
- Ferreira P.M.T., Monteiro L.S. // N,N-diprotected dehydroamino acid derivatives: Versatile substrates for the synthesis of novel amino acids, in: Targets Heterocycl. Syst., 2006: pp. 152–174
- Marsh R.E., Donohue J. // Adv. Protein Chem. 1967. V. 22C. P. 235. [https://doi.org/10.1016/S0065-3233\(08\)60042-X](https://doi.org/10.1016/S0065-3233(08)60042-X)
- Peulecke N., Kindermann M.K., Köckerling M. et al. // Polyhedron. 2012. V. 41. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.04.019>
- Peulecke N., Yakhvarov D.G., Heinicke J.W. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 11. P. 1507. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801130>
- Kagileva A.A., Kagilev A.A., Kantukov A.O. et al. // New J. Chem. 2022. V. 46. № 36. P. 17303. <https://doi.org/10.1039/d2nj02578g>
- Dutta A., Du Bois D.L., Roberts J.A.S. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2014. V. 111. № 46. P. 16286. <https://doi.org/10.1073/pnas.1416381111>
- Oughli A.A., Ruff A., Boralugodage N.P. et al. // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03011-7>
- Galan B.R., Reback M.L., Jain A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. № 30. P. 5366. <https://doi.org/10.1002/ejic.201300751>
- Priyadarshani N., Ginovska B., Bays J.T. et al. // Dalt. Trans. 2015. V. 44. № 33. P. 14854. <https://doi.org/10.1039/c5dt01649e>
- Buhaibeh R., Filippov O.A., Bruneau-Voisine A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 20. P. 6727. <https://doi.org/10.1002/anie.201901169>
- Lach J., Guo C.Y., Kindermann M.K. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2010. V. 2010. № 6. P. 1176. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200901251>
- Фомина О., Яхваров Д.Г., Хайнике И. et al. // Ученые записки Казанского университета 2012. Т. 154. № 3.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2008. V. 64. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
- Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2006. V. 39. № 3. P. 453. <https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>
- Khusnuriyalova A.F., Petr A., Gubaidullin A.T. et al. // Electrochim. Acta 2018. V. 260. P. 324. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.050>