

УДК 541.49:546.47

Г. Н. Масановец, И. И. Сейфуллина

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, химический факультет, кафедра общей химии и полимеров, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА (II) С 1,4-ПИПЕРАЗИН-БИС-
КАРБОТИОСУЛЬФЕНДИЭТИЛАМИДОМ**

Синтезированы комплексы ZnX_2 ($X = Cl, Br, I, NCS$) с 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламидом (L) состава $[Zn_2(L)X_4]$ и охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Установлено, что в полученных соединениях лиганд бидентатно координирован к металлу через тионный атом серы и сульфенамидный атом азота с образованием двух пространственно-разделенных пятичленных металлоциклов.

Ключевые слова: тиокарбамоилсульфенамид, пиперазин, 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламид, комплексы цинка (II).

Ранее нами были синтезированы и всесторонне изучены биядерные комплексы кобальта (II) с 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламидом, которые, как оказалось, проявляют каталазную активность [1]. Их можно рассматривать как перспективные фунгициды, пестициды, инсектициды для применения в сельском хозяйстве [2].

Известно, что координационные соединения цинка (II), содержащие узел N_2S_2 , входят в состав многих ферментов [3]. С учетом обнаруженной активности комплексов кобальта (II), представляет интерес получить аналогичные комплексы цинка (II) и в будущем также исследовать их активность в качестве катализаторов распада пероксида водорода.

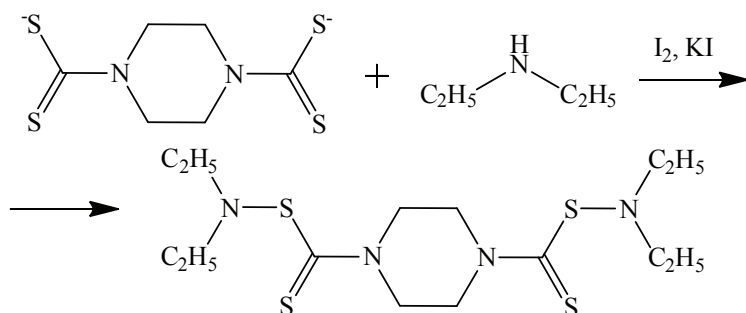
Следовательно, была сформулирована цель настоящей работы: разработать методики синтеза и синтезировать координационные соединения ZnX_2 ($X = Cl, Br, I, NCS$) с 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламидом, а также получить их полную физико-химическую характеристику. Данная информация, несомненно, будет полезной как для последующего выяснения механизмов действия металлоферментов и создания новых лекарственных средств на основе соединений тиокарбамоилсульфенамидов, так и для развития стереохимических представлений в области координационной химии комплексов переходных металлов с тиокарбамоилсульфенамидами.

Материалы и методика эксперимента

В работе использовали $ZnCl_2$, $Zn(NCS)_2$, цинковую пыль, HBr , KI квалификации «ч. д. а.», а также Br_2 , I_2 , динатриевую соль пиперазин-N,N-бис-дитиокарбаминовой кислоты и диэтиламин квалификации «ч». $ZnBr_2$ получали взаимодействием цинковой пыли с HBr и Br_2 , а ZnI_2 – кипячением с обратным холодильником цинковой пыли и I_2 в диэтиловом эфире [4]. Диэтиламин очищали перегонкой, органические растворители – стандартно. Содержание цинка в комплексах определяли комплексонометрическим титрованием [5], хлора, брома и серы – методом Шенигера [6],

а азота – методом Дюма [6]. ИК-спектры поглощения образцов (таблетки с KBr) записывали на спектрофотометре Spesord 75 IR в интервале 400-4000 см⁻¹. Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на дериватографе Q-1500 D Paulik-Paulik-Erdey в воздушной среде в интервале 20-1000 °C (скорость нагревания – 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ – 1/5 максимальной, эталон – Al₂O₃).

1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламид (L) получали взаимодействием динатриевой соли пиперазин-N,N-бис-дитиокарбаминовой кислоты и диэтиламина [7] согласно схеме:



Образовавшийся осадок белого цвета отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе. Очистку производили двукратной перекристаллизацией из этанола и контролировали методом ТСХ на стеклянных пластинках с нанесенным слоем нейтрального Al₂O₃ (элюент – смесь четыреххлористый углерод : бензол (1 : 2)). Соединение хорошо растворимо на холоду в диэтиловом эфире, диоксане, ацетоне, хлороформе, бензоле, ацетонитриле, а при нагревании – в метаноле, этаноле. T_{пл.} = 106 °C. Выход – 76 %.

Комплексы цинка (II) с L ([Zn₂(L)Cl₄], [Zn₂(L)Br₄], [Zn₂(L)I₄], [Zn₂(L)(NCS)₄]) синтезировали при комнатной температуре реакцией эквимольных количеств насыщенных растворов ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂ или Zn(NCS)₂ и L в диэтиловом эфире. Образовавшиеся осадки белого цвета отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе.

[Zn₂(L)Cl₄]. C₁₄H₂₈N₄S₄Cl₄Zn₂. Выход 79 %. Найдено, %: N 8,73; S 19,71; Cl 21,79; Zn 20,07. Вычислено, %: N 8,58; S 19,63; Cl 21,71; Zn 20,02. **[Zn₂(L)Br₄]**. C₁₄H₂₈N₄S₄Br₄Zn₂. Выход 81 %. Найдено, %: N 6,89; S 15,52; Br 38,55; Zn 15,77. Вычислено, %: N 6,74; S 15,43; Br 38,46; Zn 15,73. **[Zn₂(L)I₄]**. C₁₄H₂₈N₄S₄I₄Zn₂. Выход 78 %. Найдено, %: N 5,63; S 12,68; I 49,88; Zn 12,88. Вычислено, %: N 5,50; S 12,59; I 49,81; Zn 12,83. **[Zn₂(L)(NCS)₄]**. C₁₈H₂₈N₈S₈Zn₂. Выход 75 %. Найдено, %: N 15,22; S 34,57; Zn 17,64. Вычислено, %: N 5,07; S 34,49; Zn 17,58.

Результаты и их обсуждение

Согласно разработанным методикам синтеза при взаимодействии солей цинка (II) с L в твердом виде были выделены комплексы с мольным соотношением Zn : L = 2 : 1, плохо растворимые в органических растворителях (< 10⁻³ моль/л).

С целью определения центров локализации координационной связи был проведен сравнительный анализ ИК-спектров L и комплексов (табл. 1) с использованием концепции тиоамидных полос [8-10].

Таблица 1

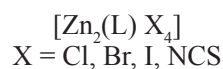
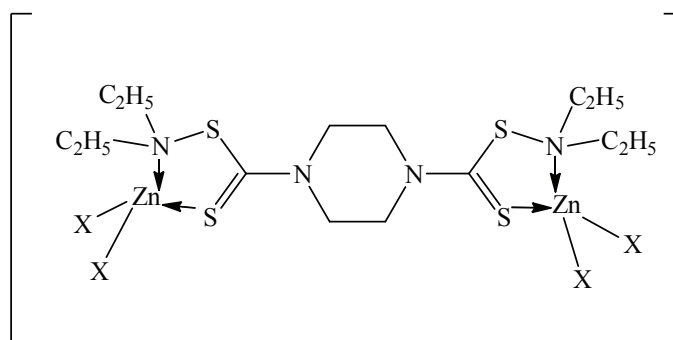
Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах соединений

Соединение	Тиаамидные полосы				
	I	II	III	IV	V
L	1425, 1400	1275	1160, 1055	1010	590
[Zn ₂ (L)Cl ₄]	1450, 1415	1275	1140, 1035	990	600
[Zn ₂ (L)Br ₄]	1475, 1425	1280	1155, 1035	990	600
[Zn ₂ (L)I ₄]	1475, 1420	1275	1150, 1025	990	600
[Zn ₂ (L)(NCS) ₄]	1460, 1420	1275	1150, 1040	990	600

Из таблицы видно, что тиаамидная полоса I в ИК-спектрах комплексов существенно смещается в высокочастотную область, по сравнению со спектром L, что свидетельствует о повышении кратности связи С-N. Данная полоса расщепляется на две составляющие в ИК-спектрах как комплексов, так и лиганда, что, вероятно, вызвано антифазными колебаниями и неэквивалентностью связей С-N в двух тиокарбамоильных группах L. Тиаамидная полоса IV в ИК-спектрах комплексов смещается в низкочастотную область по сравнению со спектром L. Такое положение тиаамидных полос I и IV однозначно указывает на участие тионных атомов серы в образовании координационных связей с цинком (II). Учитывая более высокую вероятность замыкания пятичленных металлоциклов, по сравнению с четырехчленными, можно ожидать, что L способен проявлять себя как бидентатный лиганд с координацией к цинку (II) через тионные атомы серы и сульфенамидные атомы азота. Следует отметить, что указанный способ координации реализовался для изученных ранее аналогичных комплексов с кобальтом (II) [1].

Известно, что амбидентатная NCS-группа может связываться с комплексообразователем через атомы азота или серы или через оба атома сразу. Согласно критерию [11], NCS-группа в комплексах имеет N-связывание.

Поскольку спектральные характеристики синтезированных комплексов независимо от аниона идентичны, их строение можно представить следующим образом:



Термогравиметрически (табл. 2) установлено, что комплексы не содержат сольватных молекул растворителя и превосходят исходный L по термической устойчивости.

Убыль массы, которая сопровождает первый эндоэффект, однозначно свидетельствует о том, что термолитиз комплексов не происходит с распадом на лиганд и исходную соль цинка (II). К сожалению, описать полностью механизм процессов, протекающих на каждой ступени термолитиза, не удалось из-за его сложности. Можно констатировать, что происходит окислительная термодеструкция, выгорание органической части молекул комплексов, элиминация газообразных продуктов. В интервале температур 270-360 °С образуется сульфид цинка, а затем – в качестве конечного продукта термораспада – ZnO (455-650 °С) [12].

Таблица 2

Результаты термического анализа соединений

Соединение	Интервал температур по ТГ, °С	t _{макс.} * по ДТА, °С	Суммарная потеря массы по ТГ, %
L	50-150	106(↓)	–
	190-230	210(↑), 220(↓)	43
	240-370	340(↑)	69
	390-590	530(↑)	84
[Zn ₂ (L) Cl ₄]	75-190	130(↓), 180(↑)	8
	220-400	230(↓), 260(↓), 300(↓), 340(↓)	49
	440-610	450(↓), 600(↓)	67
	650-840	680(↑), 740(↓)	75
[Zn ₂ (L) Br ₄]	50-170	170(↑)	8
	180-380	230(↓), 290(↓), 340(↓)	48
	400-530	410(↑)	64
	600-810	610(↑), 700(↓), 770(↓)	80
[Zn ₂ (L) I ₄]	50-170	120(↓), 150(↑)	5
	200-330	230(↓), 290(↓), 320(↓)	25
	360-620	400(↓), 540(↑)	75
	680-840	700(↑), 710(↓)	84
[Zn ₂ (L)(NCS) ₄]	80-150	140(↑)	4
	170-260	180(↑), 220(↓), 250(↓)	31
	290-440	350(↑)	59
	540-830	600(↑), 670(↓), 700(↓), 780(↓)	78

*↓↑ – эндо- (экзо-) термический эффект

Можно заключить, что в результате проведенного исследования были синтезированы биядерные комплексы ZnX₂ (X = Cl, Br, I, NCS) с 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламидом с бидентатной координацией лиганда через тионные атомы серы и сульфенамидные атомы азота с образованием двух пространственно-разделенных пятичленных металлоциклов. Предстоит изучить влияние рассмотренных комплексов на скорость распада пероксидных соединений. Полученные данные будут способствовать выбору наиболее рациональных направлений поиска новых катализаторов, а также установлению закономерности в цепи состав – строение – свойства – функция в ряду тиокарбамоильных координационных соединений 3d-металлов.

Литература

1. Кинетика разложения пероксида водорода в присутствии биядерных комплексов кобальта (II) с 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфен-диэтиламидом / Г. Н. Хитрич, И. И. Сейфуллина, Г. Л. Камалов [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 111-116.
2. Gölcü A. Transition metal complexes of propranolol dithiocarbamate: synthesis, characterization, analytical properties and biological activity / A. Gölcü // Transition Met. Chem. – 2006. – V. 31. – P. 405-412.
3. Ленский А. С., Белавин И. Ю., Быликин С. Ю. Биофизическая и бионеорганическая химия. – М.: Медицинское информационное агенство, 2008.
4. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т.: т. 4: [пер. с нем. под ред. Г. Брауэра]. – Москва: Мир, 1985. – 447 с.
5. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – Москва: Химия, 1970. – 360 с.
6. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений / Валентина Алексеевна Климова. Изд. 2-е доп. – Москва: Химия, 1975. – 224 с.
7. Эйтингон И. И. Синтез некоторых 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфенамидов / И. И. Эйтингон, Н. П. Стрельникова, М. С. Фельдштейн // Журн. общ. химии. – 1959. – Т. 29, Вып. 6. – С. 2032-2034.
8. Rao C. N. R. The C=S stretching frequency and the «N-C=S bands» in the infrared / C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan // Spectrochim. Acta. – 1962. – V. 18, No. 3. – P. 541-547.
9. Jensen K. A. Infrared spectra of thioamides and selenoamides / K. A. Jensen, P. H. Nielsen // Acta Chem. Scand. – 1966. – V. 20, No. 3. – P. 597-629.
10. Daescu C. Infrared spectra of amidic derivatives of carbonic acid. VII. N,N'-tetraalkylthiouream disulfides / C. Daescu, R. Bacaloglu, G. Ostrogovich // Bul. sti. si tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. chim. – 1973. – V. 18, No. 2. – P. 121-129.
11. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Кадзуо Накамото [пер. с англ.]. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.
12. Sharma A. K. Thermal behaviour of metal-dithiocarbamates / A. K. Sharma // Thermochim. Acta. – 1986. – V. 104. – P. 339-372.

Стаття надійшла до редакції 10.03.12

Г. М. Масановець, І. Й. Сейфулліна

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА БІАДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ ЦИНКУ (II) З 1,4-ПІПЕРАЗИН-БІС- КАРБОТІОСУЛЬФЕНДИЕТИЛАМІДОМ

Резюме

Синтезовані комплекси ZnX_2 ($X = Cl, Br, I, NCS$) з 1,4-піперазин-бис-карботіосульфендіетиламідом (L) складу $[Zn_2(L)X_4]$ та охарактеризовані методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії. Встановлено, що в одержаних сполуках ліганд бідентатно координований до металу через тійонний атом сульфуру та сульфенамідний атом нітрогену з утворенням двох просторово-розділених п'ятичленних металоциклів.

Ключові слова: тіокарбамойлсульфенамід, піперазин, 1,4-піперазин-бис-карботіосульфендіетиламід, комплекси цинку (II).

G. N. Masanovets, I. I. Seifullina

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Chemical Faculty, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**SYNTHESIS AND PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF
BINUCLEAR COMPLEXES OF ZINC (II) WITH 1,4-PIPERAZINE-BIS-
CARBOTHIOSULFENDIETHYLAMIDE**

Summary

Complexes ZnX_2 ($X = Cl, Br, I, NCS$) with 1,4-piperazine-bis-carbothiosulfendiethylamide (L) of composition $[Zn_2(L)X_4]$ are synthesized and characterized by methods of elementary analysis, IR-spectroscopy, thermogravimetry. It is established, that in obtained compounds ligand is coordinated to metal through the thionic sulfur atom and sulfenamide nitrogen atom with formation of two space-divided five-member metal cycles.

Keywords: thiocarbamoylsulfenamide, piperazine, 1,4-piperazine-bis-carbothiosulfendiethylamide, zinc (II) complexes.