

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
БИАДЕРНЫХ 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 биадерные 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.

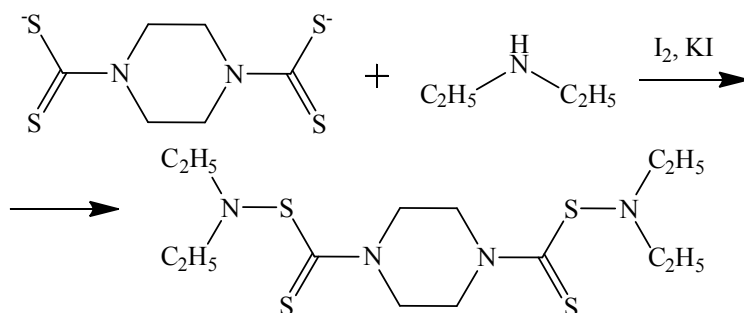
Следовательно, была сформулирована цель настоящей работы: разработать методики синтеза и синтезировать координационные соединения ZnX_2 ($X = Cl, Br, I, NCS$) с 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламидом, а также получить их полную физико-химическую характеристику. Данная информация, несомненно, будет 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 °С (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 °С. 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

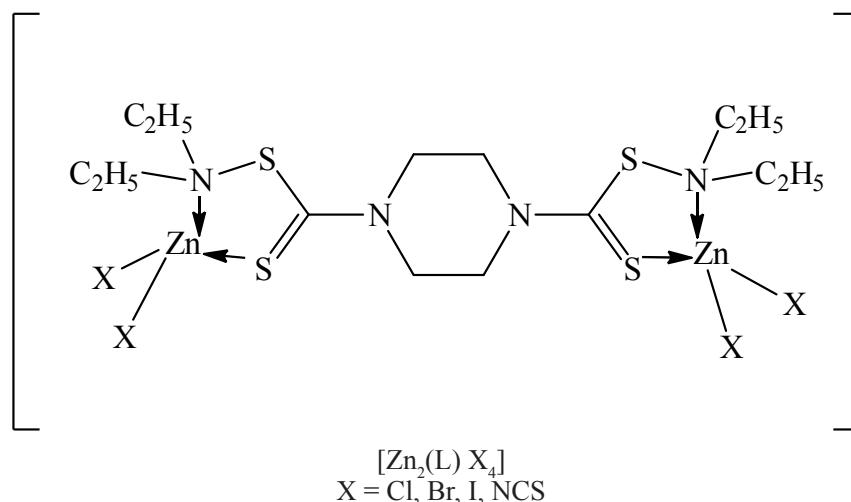
Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах соединений

Соединение	Тиоамидные 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 тиоамидная полоса I в ИК-спектрах комплексов существенно смещается в высокочастотную область, по сравнению со спектром L, что свидетельствует о повышении кратности связи C-N. Данная полоса расщепляется на две составляющие в ИК-спектрах как комплексов, так и лиганда, что, вероятно, вызвано антифазными колебаниями и неэквивалентностью связей C-N в двух тиокарбамоильных группах L. Тиоамидная полоса IV в ИК-спектрах комплексов смещается в низкочастотную область по сравнению со спектром L. Такое положение тиоамидных 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.

Г. М. Масановец, И. И. Сейфуллина

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра общей химии та полимерів,
вул. Дворянская, 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 $[Zn_2(L)_2X_4]$ 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.

Стаття надійшла до редакції 10.03.12