

УДК 541.49:546.47

Г.Н.Масановец, И.И.Сейфуллина

СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ТИОКАРБАМОИЛ-N'-ПЕНТАМЕТИЛЕНСУЛЬФЕНАМИДАМИ

Исследованы спектральные (ИК, ЭСП) и термические свойства новых биологически активных координационных соединений ZnX_2 ($X = Cl, Br, NCS$) с N-замещенными (диметил-, диэтил-, пиперидин-) тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидами (соответственно L_1-L_3). Методами элементного анализа и кондуктометрии определен состав их внутренней сферы — $[Zn(L)X_2]$. Установлено, что молекулы лигандов координированы к атомам металла через тионные атомы серы и сульфенамидные атомы азота с замыканием пятичленных циклов.

ВВЕДЕНИЕ. Среди биологически активных комплексов переходных металлов с производными дитиокарбамовой кислоты (дитиокарбаматы, эфиры, тиурамдисульфиды, тиокарбамоилсульфенамиды) наиболее изучены дитиокарбаматы цинка(II), многие из которых являются антимикробными [1], противораковыми [2], антидиабетическими агентами [3]. Также известно, что координационные соединения цинка(II), содержащие узел N_2S_2 , входят в состав многих ферментных препаратов [4], а сами ионы цинка(II), в зависимости от состава и структуры их соединений, оказывают как активирующее, так и ингибирующее действие на различные ферменты [5]. Учитывая тот факт, что цинк(II) и производные дитиокарбамовой кислоты обладают биологической активностью, можно ожидать проявления значительного синергизма и специфичности их действия в составе комплексов. Действительно, ранее синтезированные нами комплексы цинка(II) с N-замещенными тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидами оказались эффективными модификаторами активности ферментов протеолитического и гликолитического действия [6].

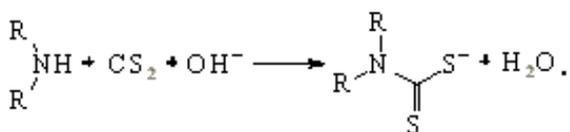
С учетом того, что строение и физико-химические свойства соединений определяют их биологическую активность, в продолжение исследований в рамках рассматриваемой тематики была сформулирована цель настоящей работы: синтезировать и установить строение координационных соединений цинка(II) с L. Молекулярный дизайн лигандов был спланирован по принципу: одинаковый центральный фрагмент $>NC(S)SN<$ и разные по строению заместители у атомов азо-

та. Такой подход позволяет выявить влияние различных функциональных групп в молекулах лигандов на состав, строение и, в итоге, на проявляемую биологическую активность конечных продуктов.

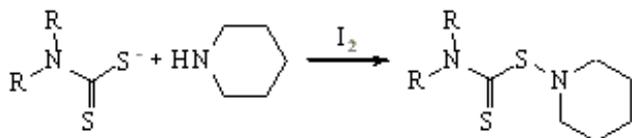
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали $ZnCl_2$, $Zn(NCS)_2$, цинковую пыль, HBr , KI квалификации ч.д.а., Br_2 , I_2 , N,N-диметилдитиокарбамат натрия, диэтиламин, пиперидин квалификации ч. $ZnBr_2$ получали взаимодействием цинковой пыли с HBr и Br_2 [7]. Амины очищали перегонкой, органические растворители — стандартно. ИК-спектры поглощения образцов (таблетки с KBr) записывали на спектрофотометре Specord 75 IR в интервале $400-4000\text{ см}^{-1}$. Молярную электропроводность (λ) 0.001 M растворов комплексов в CH_3CN измеряли на кондуктометре Эксперт-002 при $25\text{ }^\circ\text{C}$. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов соединений в CH_3CN снимали на спектрофотометре Specord UV VIS в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см . Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на дериватографе Q-1500 D Paulik-Paulik-Erdey в воздушной среде в интервале $20-1000\text{ }^\circ\text{C}$ (скорость нагревания — $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, чувствительность ДТА и ДТГ — $1/5$ максимальной, эталон — Al_2O_3).

Для синтеза L, содержащих различные заместители, предварительно взаимодействием эквимольных количеств амина (диэтиламина, пиперидина), сероуглерода и гидроксида натрия в охлажденном до $-5-0\text{ }^\circ\text{C}$ водном растворе получали соответствующие дитиокарбаматы натрия [8]:

© Г.Н.Масановец, И.И.Сейфуллина, 2012



N-замещенные тиокарбамоил-*N'*-пентаметиленсульфенамиды синтезировали следующим образом. К раствору 0.5 моль соответствующего дитиокарбамата натрия в 200 мл воды добавляли 198 мл (2 моль) пиперидина [9]:



R = R' = CH₃ (L₁), C₂H₅ (L₂) и R,R' = (CH₂)₅ (L₃).

Реакционную смесь нагревали до температуры 45—50 °С и при интенсивном перемешивании постепенно в течение 2—3 ч прибавляли 500 мл водного раствора, содержащего 127 г йода и 125 г йодида калия. Температура реакционной смеси при завершении реакции составляла 25—35 °С. Образующиеся осадки отфильтровывали, промывали водой, этанолом и высушивали на воздухе.

Полученные вещества очищали двукратной перекристаллизацией из этанола. Контроль за чистотой соединений осуществляли методом ТСХ на стеклянных пластинках с нанесенным слоем Al₂O₃ в системе четыреххлористый углерод : гексан (1:2) с проявлением их парами йода. Выход L — 82—94 %. Синтезированные соединения хорошо растворимы на холоду в диэтиловом эфире, диоксане, ацетоне, хлороформе, бензоле, ацетонитриле, а при нагревании — в метаноле, этаноле.

Комплексы цинка(II) с L ([Zn(L₁)(NCS)₂], [Zn(L₂)Cl₂], [Zn(L₂)Br₂], [Zn(L₃)(NCS)₂]) синтезировали реакцией эквимольных количеств ZnCl₂ и ZnBr₂ в диэтиловом эфире, а Zn(NCS)₂ — в ацетоне и насыщенных растворов L в диэтиловом эфире. Осадки белого цвета, образующиеся сразу же после смешения растворов, отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Полученные соединения хорошо растворимы в ацетонитриле, ДМФА, ДМСО, ацетоне, этаноле, хуже — в хлороформе и бензоле. Выход 66 %.

Найдено, %: N 14.66; S 33.32; Zn 16.99.

[Zn(L₁)(NCS)₂]. Вычислено, %: N 14.52; S 33.24; Zn 16.94. Выход 78 %.

Найдено, %: N 7.76; S 17.47; Cl 19.31; Zn 17.77. [Zn(L₂)Cl₂]. Вычислено, %: N 7.60; S 17.39; Cl 19.23; Zn 17.73. Выход 77 %.

Найдено, %: N 6.27; S 14.09; Br 34.99; Zn 14.33. [Zn(L₂)Br₂]. Вычислено, %: N 6.12; S 14.01; Br 34.92; Zn 14.29. Выход 68 %.

Найдено, %: N 13.29; S 30.19; Zn 15.39. [Zn(L₃)(NCS)₂]. Вычислено, %: N 13.15; S 30.11; Zn 15.35.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Согласно разработанным методикам синтеза, при взаимодействии солей цинка(II) с L в твердом виде впервые были выделены координационные соединения с мольным соотношением металл : лиганд = 1:1.

Для определения центров локализации координационной связи был проведен сравнительный анализ ИК-спектров L и комплексов с использованием концепции тиоамидных полос [10], согласно которой полосы I (1480—1540 см⁻¹), IV (960—980 см⁻¹) и V (530—585 см⁻¹) обусловлены, соответственно, в основном вкладом ν(C—N), ν(C=S) и δ(NCS), а II (1230—1280 см⁻¹) и III (1120—1160 см⁻¹ и 1010—1050 см⁻¹) — скелетными колебаниями со значительным вкладом всех связей тиоамидной системы и ее ближайшего окружения.

Установлено, что тиоамидная полоса I в ИК-спектрах комплексов существенно смещается в высокочастотную область (на ~15—40 см⁻¹), по сравнению со спектрами L (ν(C—N) = 1465—1510 см⁻¹), что свидетельствует о повышении кратности связи C—N. Тиоамидная полоса IV в ИК-спектрах комплексов незначительно смещается в низкочастотную область (на ~5—10 см⁻¹), по сравнению со спектрами L (ν(C=S) = 980—995 см⁻¹). Такое положение тиоамидных полос I и IV однозначно указывает на участие тионных атомов серы в образовании координационных связей с цинком(II). Амбидентатная NCS-группа в роданидных комплексах имеет N-связывание.

Величины молярной электропроводности (λ) соединений в CH₃CN (табл. 1) ниже, чем для двухионных электролитов [11].

Полоса низкой интенсивности при ~350 нм, наблюдаемая в ЭСП L, отсутствует в спектрах полученных комплексов (табл. 1). Это указывает на участие в координации тионного атома серы, что согласуется с данными ИК-спектроско-

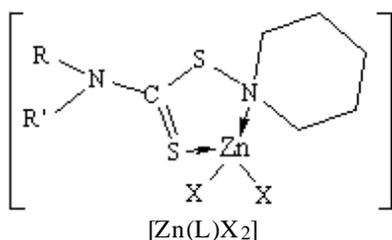
Т а б л и ц а 1

Параметры ЭСП и значения молярной электропроводности соединений в CH₃CN

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}^{\cdot}$ нм (lgε)	Переход	$\lambda, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}^{\cdot}$ нм (lgε)	Переход	$\lambda, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
L ₁	345 (1.87)	$n \rightarrow \pi^*$	—	[Zn(L ₂)Cl ₂]	281 (3.91)	$n \rightarrow \sigma^*$	84
	279 (3.95)	$n \rightarrow \sigma^*$			237 (3.89)	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	235 (3.96)	$\pi \rightarrow \pi^*$		[Zn(L ₂)Br ₂]	285 (3.93)	$n \rightarrow \sigma^*$	78
[Zn(L ₁)(NCS) ₂]	276 (3.85)	$n \rightarrow \sigma^*$	78		240 (3.91)	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	233 (3.98)	$\pi \rightarrow \pi^*$			L ₃	356 (1.97)	$n \rightarrow \pi^*$
L ₂	358 (1.89)	$n \rightarrow \pi^*$	—	282 (4.00)		$n \rightarrow \sigma^*$	
	281 (4.11)	$n \rightarrow \sigma^*$		241 (3.92)		$\pi \rightarrow \pi^*$	
	236 (4.12)	$\pi \rightarrow \pi^*$		[Zn(L ₃)(NCS) ₂]	278 (3.81)	$n \rightarrow \sigma^*$	79
				230 (3.86)	$\pi \rightarrow \pi^*$		

пии. Полосы высокой интенсивности при ~280 и ~230 нм в спектрах комплексов вызваны соответственно $n \rightarrow \sigma^*$ -переходами в группе N–C=S и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами электронов со связывающей орбитали основного состояния на орбиталь с более высокой энергией в группе S–C=S [8].

Из анализа полученных экспериментальных данных можно заключить, что спектральные характеристики синтезированных комплексов независимо от лиганда и аниона идентичны. Более того, они идентичны характеристикам, полученным для ранее изученных комплексов, включая бромидный комплекс цинка(II) с L₁, строение которого было установлено методом РСА [12]. По-видимому, можно констатировать, что все рассматриваемые координационные соединения изоструктурны и представляют собой хелаты, образованные в результате замыкания пятичленных металлоциклов с участием тионного атома серы и сульфенамидного атома азота:



Т а б л и ц а 2

Результаты термического анализа соединений

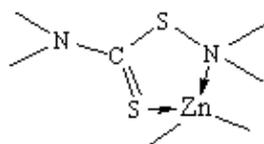
Соединение	Интервал температур по ТГ, °С	$t_{\text{макс}}^*$ по ДТА, °С	Суммарная потеря массы по ТГ, %
L ₁	50–100	77(↓)	—
	120–410	200(↑), 210(↓)	87
[Zn(L ₁)(NCS) ₂]	75–200	130(↑)	4
	240–380	300(↓), 350(↑)	47
	460–800	600(↑)	60
L ₂	30–90	38(↓)	—
	120–430	150(↑), 210(↓)	86
[Zn(L ₂)Cl ₂]	50–160	120(↑)	5
	200–300	270(↓)	34
	340–510	360(↓), 410(↑), 500(↓)	55
	580–860	630(↑), 720(↑), 830(↓)	84
[Zn(L ₂)Br ₂]	50–160	150(↑)	4
	210–310	270(↓)	29
	320–450	330(↓), 400(↑), 440(↓)	43
	490–830	620(↑), 720(↑), 760(↓)	98
L ₃	40–110	101(↓)	—
	140–430	170(↑), 180(↓), 250(↑)	86
[Zn(L ₃)(NCS) ₂]	60–210	150(↑)	17
	250–420	290(↑), 410(↑)	27
	480–600	520(↓), 570(↑)	79
	710–880	730(↑), 830(↓)	92

* ↓ — Эндо-, ↑ — экзотермический эффект.

Термогравиметрически установлено, что термолит комплексов имеет многоступенчатый характер, а все они превосходят исходные L по термической устойчивости (табл. 2).

Конечный продукт термодеструкции всех полученных соединений — ZnO. Учитывая обнаруженную термостабильность комплексов до 120—150 °С (что совпадает с интервалом проведения процессов вулканизации [13]), можно рекомендовать их для дальнейшего исследования эффективности в качестве ускорителей вулканизации резиновых смесей, тем более, что бромидные комплексы кобальта(II) и цинка(II) с L₁ и L₃ проявляют вулканизационную активность [14].

ВЫВОДЫ. По результатам проведенного исследования, а также опираясь на данные работы [6], можно сделать вывод, что несмотря на установленное однотипное строение комплексов и одинаковый хелатный узел:



именно наличие в их молекулах различных структурных фрагментов и анионов определяет их биологическую активность. Можно констатировать, что наибольшее влияние оказывает структурный фрагмент пиперидина, наименьшее — диэтиламина, фрагмент диметиламина занимает промежуточное положение, а анионы по активности можно расположить в такой ряд: NCS > Br > Cl. Также, благодаря установленной высокой термостабильности изученных комплексов, перспективным является исследование их вулканизационных свойств с целью выявления наиболее активных химических добавок для переработки резиновых смесей.

РЕЗЮМЕ. Досліджено спектральні (ІЧ, ЕСП) та термічні властивості нових біологічно активних координаційних сполук ZnX₂ (X = Cl, Br, NCS) з N-заміщеними (диметил-, діетил-, піперидин-) тіокарбамоїл-N'-пентаметиленсульфенамідами (відповідно L₁—L₃). Методами елементного аналізу та кондуктометрії визначено склад їх внутрішньої сфери — [Zn(L)X₂].

Встановлено, що молекули лігандів координовані до атомів металу через тійонні атоми сульфуру та сульфенамідні атоми нітрогену з утворенням п'ятичленних циклів.

SUMMARY. Spectral (IR, UV-vis) and thermal properties of new biologically active complexes of ZnX₂ (X = Cl, Br, NCS) with N-substituted (dimethyl-, diethyl-, piperidine-) N'-pentamethylenesulfenamides (correspondingly L₁—L₃) were investigated. By means of conductivity measurements and elementary analysis the composition of their inner sphere was set — [Zn(L)X₂]. It was determined that molecules of ligands are coordinated to metal atoms through the thionic sulfur atom and the sulfenamide nitrogen atom with formation of five-member cycles.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yilmaz V.T., Yazicilar T.K., Cesur H. et al. // Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem. -2003. -**33**, № 4. -P. 589—605.
2. Milacic V., Chen D., Giovagnini L. et al. // Toxicol. Appl. Pharm. -2008. -**231**, № 1. -P. 24—33.
3. Yoshikawa Y., Adachi Y., Sakurai H. // Life Sci. -2007. -**80**, № 8. -P. 759—766.
4. Ленский А.С., Белагин И.Ю., Быликин С.Ю. Биофизическая и бионеорганическая химия. -М.: Медицинское информационное агентство, 2008.
5. Медянцева Э.П., Вертлюб М.Г., Будников Г.К. // Успехи химии. -1998. -**67**, № 3. -С. 252—260.
6. Варбанец Л.Д., Сейфуллина И.И., Хитрич Г.Н. и др. // Укр. биохим. журн. -2011. -**83**, № 3. -С. 25—36.
7. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. / Пер. с нем. под ред. Г.Брауэра. -М.: Мир, 1985.-Т.4.
8. Бирько В.М. Дитиокарбаматы. -М.: Наука, 1984.
9. Хитрич Г.Н., Сейфуллина И.И., Хитрич Н.В. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. -2007. -**12**, № 1. -С. 78—84.
10. Daescu C., Bacaloglu R., Ostrogovich G. // Bul. sti. si tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. chim. -1973. -**18**, № 2. -P. 121—129.
11. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. -1971. -**7**, № 1. -P. 81—122.
12. Сейфуллина И.И., Хитрич Г.Н., Вологжанина А.В. // Журн. неорган. химии. -2011. -**56**, № 2. -С. 222—227.
13. Химическая энциклопедия: в 5 т. -М.: Совет. энциклопедия, 1988.
14. Сейфуллина И.И., Хитрич Г.Н., Овчаров В.И. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. -2010. -№ 3. -С. 111—116.