

Синтез и свойства бис(гидразонотиоамидов)

Барыкин Н. В.,* Бельская Н. П.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия. Факс: +7 3432 745 483; тел: 343 375 4888; E-mail: niky01@yandex.ru

Осуществлен синтез бис(арилгидразонотиоамидов), содержащих различные заместители в у атома азота тиаомидной группы. Проведено сравнение спектральных характеристик моно- и бис(гидразонов). Проведено исследование комплексообразующих свойств синтезированных гидразонотиоамидов с солями Co(II), Ni(II) и Cu(II).

Введение

Функционализированные гидразоны представляют интерес как удобные билдинг-блоки в химии гетероциклических соединений [1, 2]. Увеличение количества активных центров, предоставляет дополнительные возможности для реализации различных направлений гетероциклизации и получения сложных гетероциклических ансамблей или макроциклов. Более того, увеличение количества атомов, способных участвовать в комплексообразовании с металлами создает возможности для получения новых линейных и циклических металлоциклических соединений, обладающих интересными свойствами. Все это расширяет направления использования полученных соединений и как потенциальных биологически активных веществ, и как новых материалов.

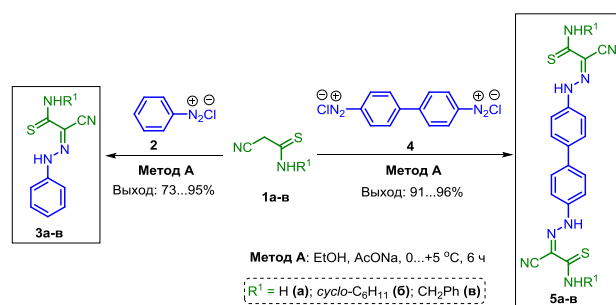
Целью настоящей работы является разработка методов синтеза и изучение свойств бис(арилгидразонов), содержащих тиаомидные фрагменты.

Результаты и обсуждение

Моно- **3а-в** и бис(гидразонотиоамиды) **5а-в** с различными заместителями у атома азота

тиаомидной группы были получены с хорошими выходами (схема 1). Строение полученных гидразонов подтверждено спектральными данными и данными элементного анализа.

Схема 1



В УФ-спектрах соединений **3а-в** и **5а-в** наблюдается один максимум поглощения в областях 426...429 нм и 482...488 нм соответственно (рис. 1).

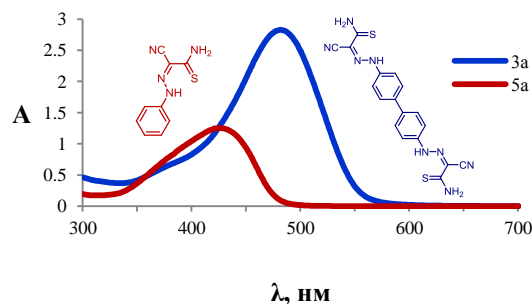


Рис. 1. УФ-спектры гидразонов **3а** и **5а**

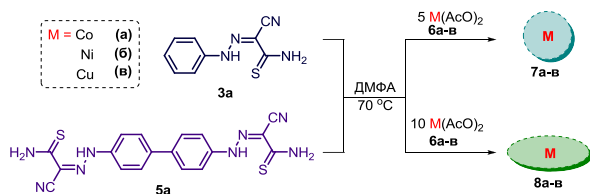
При изменении заместителя R¹ (схема 1) в ряду гидразонов **5а-5б-5в**, сигналы протонов тиаомидной и гидразонной групп смещаются

в слабое поле. Для бис(гидразонов) **5а-в** наблюдается незначительное смещение (на $2...10\text{ см}^{-1}$) сигналов нитрильной группы в область более высоких частот. И спектрах ЯМР ^1H сигналы протонов NH- и NH_2 -групп в смещаются в слабое поле. Максимумы светопоглощения в УФ-спектрах бис(гидразонов) **5а-в** смещаются в длинноволновую область на $55...59\text{ нм}$, происходит увеличение молярных коэффициентов поглощения ($\Delta\lg \epsilon = 0,35...0,41$) по сравнению с моногидразами **3а-в**.

Наличие в молекулах исследуемых соединений **3а-в** и **5а-в** нескольких гетероатомов (S, N) с неподеленными электронными парами создает перспективы использования их в качестве полидентантных лигандов. Литературные данные [3] подтверждают способность гидразонотиоамидов участвовать в реакциях комплексообразования.

Для получения комплексов был использован один из самых простых вариантов синтеза – непосредственное взаимодействие реагентов. К раствору гидразона **3а-в/5а-в** в ДМФА при нагревании добавляли раствор ацетата металла **6а-в** в ДМФА (схема 2). По окончании реакции (ТСХ) выливали реакционную массу на лёд, осадок отделяли фильтрованием.

Схема 2



Растворы комплексов с кобальтом **7а, 8а** и медью **7в, 8в** в ДМФА практически не окрашены, однако флюоресцируют при облучении светом с длиной волны 365 нм (рис. 2, 3). Растворы комплексов с никелем

(**7б, 8б**), напротив, окрашены, но не флюоресцируют (рис. 2, 3).



Рис. 2. Окраска растворов соединений **3а, 7а-в, 5а, 8а-в**

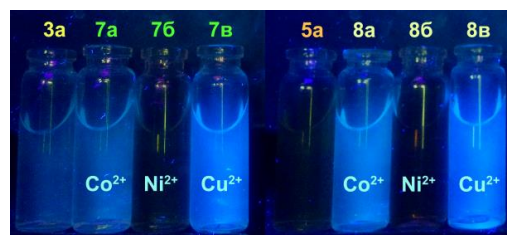


Рис. 3. Флюоресценция растворов соединений **3а, 7а-в, 5а, 8а-в**

Более корректное определение структуры полученных соединений затруднено из-за их малой растворимости в органических растворителях.

Измерение УФ-спектров растворов соединений **7а-в** и **8а-в** с концентрацией 10 мг/л в ДМФА и сравнение со спектрами гидразонотиоамидов **3а** и **5а** показало, что комплексы с Co(II) и Cu(II) наиболее сильно изменяют УФ-спектр исходных гидразонов **3а** и **5а** (рис. 4). Для спектров поглощения соединений **7б** и **8б** ($M = \text{Ni(II)}$) наблюдается гипсохромный и гипохромный сдвиги по сравнению со спектрами исходных гидразонов (рис. 5).

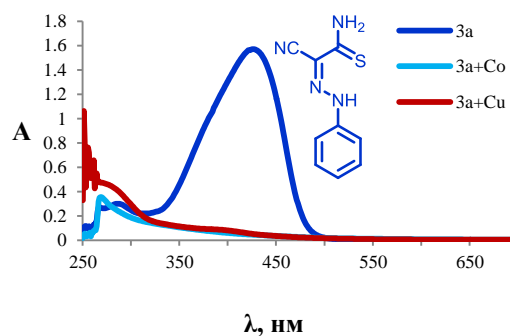


Рис. 4. УФ-спектры соединений **3а, 7а, 7в**

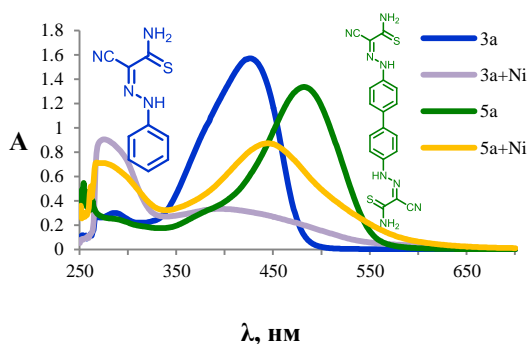
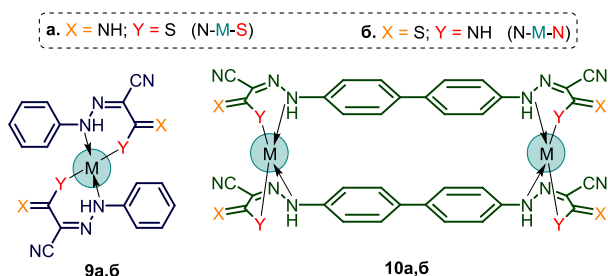


Рис. 5. УФ-спектры соединений **3а** и **7б**, **5а** и **8б**

В молекулах гидразонотиоамидов **3а-в** и **5а-в** несколько донорных атомов способны взаимодействовать различными способами, поэтому для этих соединений возможно амбидентантное связывание. Согласно литературным данным можно предложить несколько вариантов связывания гидразонов с металлами. Некоторые варианты предполагаемой структуры полученных комплексов представлены на схеме 3.

Схема 3



Таким образом, в результате исследования был синтезирован ряд бис(гидразонотиоамидов), проведено сравнение их спектральных характеристик и осуществлены предварительные эксперименты по изучению комплексообразующих свойств моно- и бис(гидразонотиоамидов).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C получены на спектрометре «Bruker DRX-400» (400.00 МГц для ^1H и 100.00 МГц для ^{13}C), внутренний

стандарт ТМС. ИК-спектры измерены на спектрофото-метрах «UR-20» в таблетках KBr и ИК-Фурье спектрометре Bruker Alpha (НПВО, ZnSe). УФ-спектры записаны на приборе Perkin Elmer Lambda 35. Элементный анализ осуществлен на приборе C,H,N,S/O Perkin-Elmer Analyzer 2400 серия II.

2-Амино-*N'*-фенил-2-

тиоацетогидразоноил цианид (**3а**).

Выход 73%. Коричнево-желтый порошок. Т.пл. 203-205 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 7.07 (т, 1H, CH_{Ar}); 7.30 (т, 2H, 2CH_{Ar}); 7.70 (д, 2H, $J=7.9$, 2CH_{Ar}); 9.13 (с, 1H, CSNH_2); 9.48 (с, 1H, CSNH_2); 11.40 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C АРТ (DMSO- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 111.76 (C); 113.24 (C); 116.96 (2C, CH_{Ar}); 124.79 (C, C_{Ar}); 129.58 (2C, CH_{Ar}); 142.54 (C, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{NH}$); 188.49 (C, C=S). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3408, 3254, 3223 (NH); 3141, 3058, 2889, 2746 (CH); 2209 (CN); 1602, 1546, 1482 (CS). Найдено, %: C 52.9; H 4.0; N 27.5; S 15.6. $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 52.92; H 3.95; N 27.43; S 15.70.

2-(Циклогексиламино)-*N'*-фенил-2-

тиоацето-гидразоноил цианид (**3б**).

Выход 95%. Желтый порошок. Т.пл. 175-177 °С.

Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 1.06–1.95 (м, 10H, 5CH_2); 4.27–4.41 (м, 1H, CHCSNH); 7.10 (т, 1H, CH_{Ar}); 7.34 (т, 2H, 2CH_{Ar}); 7.64 (д, 2H, $J=7.9$, 2CH_{Ar}); 9.64 (д, 1H, $J=8.2$, CSNH); 11.47 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C АРТ (DMSO- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 25.2 (2C, CH_2); 25.6 (2C, CH_2); 31.0 (2C, CH_2); 54.7 (C, CH); 111.7 (C); 114.0 (C); 116.8 (2C, CH_{Ar}); 124.6 (C, CH_{Ar}); 129.5 (2C, CH_{Ar}); 142.60 (C, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{NH}$); 183.6 (C, CS). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3283, 3248 (NH); 2943, 2930, 2855 (CH); 2206 (CN); 1543, 1480 (CS). Найдено, %: C 63.0; H 6.3; N 19.5; S 11.2. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 62.91; H 6.33; N 19.56; S 11.20.

2-(Бензиламино)-*N'*-фенил-2-

тиоацетогидра-зоноил цианид (**3в**).

Выход 94%. Желтый порошок. Т.пл. 184-186 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 4.98 (д, 2H, $J=6.2$, CH_2); 7.08 (т, 1H, H_{Ar}); 7.22–7.36 (м, 7H, H_{Ar}); 7.70 (д, 2H, $J=8.0$, H_{Ar}); 10.36 (т, 1H, CSNH); 11.46 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C АРТ (DMSO- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 47.7 (C, CH_2); 111.2 (C); 113.1 (1C); 116.4 (2C, CH_{Ar}); 124.2 (1C, CH_{Ar}); 126.9 (1C, CH_{Ar}); 127.2 (2C, CH_{Ar}); 128.2 (2C, CH_{Ar}); 129.1 (2C, CH_{Ar}); 137.6 (1C, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_2$); 142.1 (1C, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{NH}$); 185.1 (1C, CS). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3333, 3205 (NH); 3064, 3038, 2935 (CH); 2206 (CN); 1538, 1521, 1481 (CS). Найдено, %: C 65.1; H 4.7; N 19.2; S 11.0. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 65.28; H 4.79; N 19.03; S 10.90.

N',N'' -((1,1'-Бифенил)-4,4'-диил)бис(2-амино-2-тиоацетогидразоноил цианид) (5а).

Выход 96%. Тёмно-красный порошок. Т.пл. >350 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 7.58 и 7.77 (AA'BB', 8H, $J=7.6$, H_{Ar}); 9.14 (с, 2H, CSNH $_2$); 9.48 (с, 2H, CSNH $_2$); 11.48 (с, 2H, 2NH). Спектр ЯМР ^{13}C АРТ (DMSO- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 111.9 (2C); 113.3 (2C); 117.5 (4C, CH_{Ar}); 127.4 (4C, CH_{Ar}); 135.8 (2C, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$); 141.7 (2C, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{NH}$); 188.3 (2C, C=S). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3419, 3258, 3222 (NH); 3154, 3119, 3053 (CH); 2211 (CN); 1596, 1538, 1463 (CS). Найдено, %: C 53.0; H 3.5; N 27.6; S 15.9. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{S}_2$. Вычислено, %: C 53.19; H 3.47; N 27.57; S 15.77.

N',N'' -((1,1'-Бифенил)-4,4'-диил)бис(2-(цикло-гексиламино)-2-тиоацетогидразоноил цианид) (5б).

Выход 91%. Оранжевый порошок. Т.пл. >350 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 1.08–1.98 (м, 20H, 10 CH_2); 4.28–4.42 (м, 2H, 2CH); 7.72 (шир, 8H, H_{Ar}); 9.69 (с, 2H,

2CSNH); 11.57 (с, 2H, 2NH). Спектр ЯМР ^{13}C АРТ (DMSO- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 25.2 (4C, CH_2); 25.6 (4C, CH_2); 31.0 (4C, CH_2); 54.7 (2C, CH); 111.78 (2C); 114.17 (2C); 117.41 (4C, CH_{Ar}); 127.3 (4C, CH_{Ar}); 135.6 (2C, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$); 141.8 (2C, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{NH}$); 183.5 (2C, C=S). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3323, 3221 (NH); 2927, 2853 (CH); 2216 (CN); 1538, 1506, 1471 (CS). Найдено, %: C 63.0; H 6.1; N 19.7; S 11.2. $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{S}_2$. Вычислено, %: C 63.13; H 6.00; N 19.63; S 11.24.

N',N'' -((1,1'-Бифенил)-4,4'-диил)бис(2-(бензил-амино)-2-тиоацетогидразоноил цианид) (5в).

Выход 94%. Оранжевый порошок. Т.пл. >350 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 4.99 (д, 4H, $J=4.8$, 2 CH_2); 7.27–7.36 (м, 10H, 2Ph); 7.72 и 7.82 (AA'BB', 8H, $J=7.8$, 2 C_6H_4); 10.56 (шир, 2H, 2CSNH); 11.68 (с, 2H, 2NH). Спектр ЯМР ^{13}C АРТ (DMSO- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 48.2 (2C, CH_2); 111.8 (2C); 113.8 (2C); 117.4 (2C, CH_{Ar}); 127.4 (4C, CH_{Ar}); 127.8 (4C, CH_{Ar}); 128.7 (8C, CH_{Ar}); 135.7 (2C, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$); 138.1 (2C, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_2$); 141.8 (2C, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{NH}$); 185.6 (2C, C=S). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3363, 3225 (NH); 3183, 3107, 3027 (CH); 2212 (CN); 1537, 1516, 1464 (CS). Найдено, %: C 65.5; H 4.7; N 18.9; S 10.9. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{S}_2$. Вычислено, %: C 65.51; H 4.46; N 19.10; S 10.93.

Библиографический список

- 1 Бельская Н. П.; Зверева Е. Е.; Бабушкина Л. А.; Бакулев В. А. // *XГС* **2000**, *36*, 1066
- 2 Styskala, J.; Slouka, J.; Svecova, V. // *Arkivoc* **2006**, (i), 68.
- 3 Seleem, H.S. // *Chem. Centr. J.* **2011**. 5, art. no. 35