

Комплексообразование

(Z)-метил-2-(5-(алкиламино)-4-(алкилтиокарбамоил)-3-оксотиен-2(3H)-илиден)ацетата с ионами меди (II)

Л.А. Хамидуллина*, К.Л. Обыденнов, М.Ф. Костерина, Ю.Ю. Моржерин

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, 620002, г. Екатеринбург. E-mail: lili.khamidullina@gmail.com

Изучены комплексообразующие свойства 3-оксотиен-2(3H)-илиденов с ионами переходных металлов спектрофотометрическим методом. Методами молярных отношений, изомолярных серий установлен состав образующихся в этанольных растворах комплексов. Исследуемые комплексы выделены в виде кристаллов, их структура подтверждена данными ЯМР ^1H , ИК, хромато-масс-спектрометрии, а также данными РСА.

Введение

В последние годы интерес к исследованиям в области координационной химии гетероциклических соединений неуклонно растет. Синтез комплексов переходных металлов в настоящее время представляет признанную субдисциплину координационной химии. К объектам таких исследований относятся кластерные комплексные соединения переходных металлов, общим структурным признаком которых является наличие центрального атома металла – металлоцентра¹. Актуальность подобных работ обусловлена, в том числе, поиском новых магнитных материалов (молекулярных магнетиков)² и необходимостью создания каталитических систем, моделирующих работу природных ферментов³.

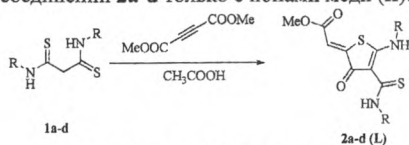
Целью настоящей работы является исследование особенностей молекулярной и кристаллической структуры комплекса меди (II) с (Z)-метил-2-(5-(алкиламино)-4-(алкилкарбамотиоил)-3-оксотиен-2(3H)-илиден)ацетата.

Результаты и обсуждение

Исследуемые 3-оксотиен-2(3H)-илидены были синтезированы ранее описанным методом из тиоамидов **1a-d**.

Для исследования комплексообразующих свойств изучаемых соединений использовали спектрофотометрический метод. Среди

ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} обнаружено образование комплексов соединений **2a-d** только с ионами меди (II).



1, 2, R=Me (a); R=Pr (b), R=i-Pr (c), R=Bn (d)
Рис.1. Схема синтеза исследуемых лигандов

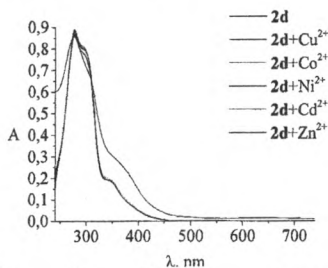


Рис. 2. Спектры поглощения металлосодержащих растворов **2d** в этиловом спирте. $C_{2d} = C(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $\mu = 0,01$ моль/дм³ $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NO}_3$, $l = 1,00$ см, $t = 25^\circ\text{C}$, UV-1800

Исходные соединения имеют характеристические полосы поглощения: 276, 306 и 381 нм в случае соединения **2d**, 272, 303 и 375 нм в случае соединения **2a**. В присутствии ионов меди (II) появляются новые характеристические полосы поглощения: 610 нм в случае соединения

2d, 700 нм в случае соединения **2a**, которые можно приписать образующимся комплексам. Состав комплексов в этанольном растворе установлен методами молярных отношений, изомолярных серий.

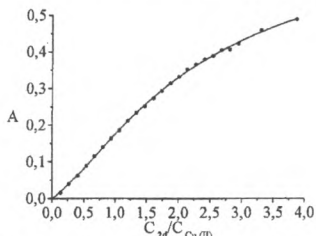


Рис.3. Кривая метода молярных отношений при $\lambda = 610$ нм. $C(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{2d} = \text{var}$, $\mu = 0,01$ моль/дм³ $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NO}_3$,

$l = 1,00$ см, $t = 25^\circ\text{C}$, UV-1800

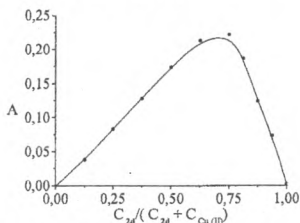


Рис.4. Кривая метода изомолярных серий при $\lambda = 610$ нм. $C_{2d} + C_{\text{Me}} = 6,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $\mu = 0,01$ моль/дм³, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NO}_3$, $l = 1,00$ см, $t = 25^\circ\text{C}$, UV-1800

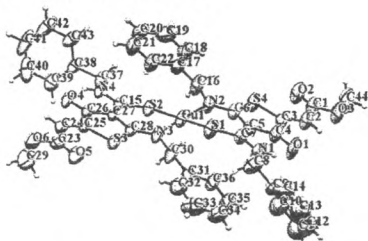


Рис. 5. Структура комплекса (Z)-метил-2-(5-(бензиламино)-4-(бензилкарбамотионил)-3-оксотисен-2(3H)-илиден)ацетата с ионами меди (II) по данным РСА

Полученные данные подтверждены методом РСА (рис. 5) на примере комплекса **2d** с ионами меди (II).

Для изучения кинетики комплексообразования была зарегистрирована зависимость светопоглощения от времени. Определено минимальное время образования комплекса **2d** с ионами меди (II) – 7 минут, **2a** с ионами меди (II) – 3 минуты.

Соединения, полученные взаимодействием стехиометрических количеств 3-оксотисен-2(3H)-илиденов с нитратом меди (II) в среде этанола, представляют собой твердые кристаллические вещества, имеющие темно-зелёную окраску. Выделенные вещества охарактеризованы методами ЯМР ¹H, ИК и хромато-масс-спектрометрии. Доказано, что исследуемые гетарилтиоамиды селективно взаимодействуют с ионами меди (II) с образованием комплексов состава L : Cu²⁺ = 2 : 1.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре Bruker Avance II (400 МГц для ¹H и 100 МГц для ¹³C), внутренний стандарт – ТМС в лаборатории «Комплексных исследований и экспертной оценки органических материалов» ЦКП УрФУ. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе PE 2400 Series II. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Varian MAT 311A (ЭУ, 40-200 °С, 70 эВ). Температуры плавления определяли на приборе Stuart SMP3. Спектры УФ-Вид диапазона длин волн регистрировали на спектрофотометре UV-1800 фирмы Shimadzu.

Исходные тиоамиды **1a,b**, **4a-e** синтезировали по ранее описанной методике⁴.

Методика получения тиофенов 2a-d. К суспензии 1.2 м моль малондитиоамида **1a-d** в 20 мл ледяной уксусной кислоты добавляли 147 мкл (1.2 м моль) диметилацетилендикарбоксилата. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 4 часов. В случае тиофенов **2a,d** осадок отфильтровывали, промывали 10 мл уксусной кислоты и 50 мл воды. Осадок сушили над P₂O₅ в вакууме. В случае тиофенов **2b,e** реакционную массу выливали на ледяную воду и после перемешивания в течение 30 минут осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из этанола и сушили над P₂O₅.

Метилловый эфир (Z)-2-(5-(метиламино)-4-(метилкарбамотиоил)-3-оксотие-2(3H)-илиден)уксусной кислоты (2a). Выход 0.17 г (0.6 моль) (51%), жёлтый порошок, т. пл. 242–243 °С (CH₃COOH). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 3.20 (3H, д, J = 4.8, Me); 3.34 (3H, д, J = 5.2, Me); 3.89 (3H, с, Me); 6.98 (1H, с, CH); 11.49 (1H, уш. с, NH), 13.12 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 30.57; 32.40; 52.48; 102.48; 116.49; 144.37; 166.74; 179.37 (C=S); 182.38 (COOMe); 186.84 (C=O). Найдено, %: C 44.05; H 4.40; N 10.25; S 23.62. C₁₀H₁₂N₂O₃S₂. Вычислено, %: C 44.10; H 4.44; N 10.29; S 23.55. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн}, %): 272 [M]+ (100).

Метилловый эфир (Z)-2-(3-оксо-5-(пропиламино)-4-(пропилкарбамотиоил)-тиен-2(3H)-илиден)уксусной кислоты (2b). Выход 0.17 г (0.5 моль) (43%), жёлтый порошок, т. пл. 94.6–96.0 °С (EtOH). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 1.03 (3H, т, J = 7.4, Me); 1.09 (3H, т, J = 7.6, Me); 1.74 (2H, т.к. J = 7.4, J = 7.4, CH₂); 1.83 (2H, т.к. J = 7.4, J = 7.4, CH₂); 3.57 (2H, т.д. J = 7.4, J = 7.4, CH₂); 3.64 (2H, м, CH₂); 3.86 (3H, с, Me); 6.95 (1H, с, CH); 11.57 (1H, уш. с, NH); 13.36 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 11.46; 11.65; 21.38; 22.67; 45.56; 48.75; 52.57; 102.05; 116.13; 144.78; 166.91; 177.97 (S=C); 182.50 (COOMe); 185.52. (C=O). Найдено, %: C 51.10; H 6.20; N 8.57; S 19.48. C₁₄H₂₀N₂O₃S₂. Вычислено, %: C 51.19; H 6.14; N 8.53; S 19.53. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн}, %): 328 [M]+ (51).

Метилловый эфир (Z)-2-(5-(изопропиламино)-4-(изопропилкарбамотиоил)-3-оксо-тиен-2(3H)-илиден)уксусной кислоты (2c). Описан ранее⁵.

Метилловый эфир (Z)-2-(5-(бензиламино)-4-(бензилкарбамотиоил)-3-оксо-тиен-2(3H)-илиден)уксусной кислоты (2d). Описан ранее⁵.

Приготовление растворов для метода молярных отношений.

Для приготовления серии растворов с постоянной концентрацией ионов меди (II) в ряд мерных колб вместимостью 25 см³ вносили по 1.00 см³ 3.00·10⁻³ моль/дм³ раствора нитрата меди (II) и соответственно от 0.1 до 4.0 см³ раствора гетарилтиоамида с концентрацией C = 3.00·10⁻³ моль/дм³, добавляли по 2.5 см³ раствора нитрата тетрабутиламмония с концентрацией C =

0.1 моль/дм³, добавляли этанол примерно до 15 см³ общего объёма раствора в колбе, перемешивали и доводили до метки этанолом.

Для приготовления растворов сравнения с постоянной концентрацией ионов меди (II) в ряд мерных колб вместимостью 25 см³ вносили по 1.00 см³ 3.00·10⁻³ моль/дм³ раствора нитрата меди (II), добавляли по 2.5 см³ раствора нитрата тетрабутиламмония с концентрацией C = 0.1 моль/дм³, добавляли этанол примерно до 15 см³ общего объёма раствора в колбе, перемешивали и доводили до метки этанолом.

Приготовление растворов для метода изомолярных серий.

В ряд мерных колб вместимостью 25 см³ вносили по 2.5 см³ раствора нитрата тетрабутиламмония с концентрацией C = 0.1 моль/дм³, раствор гетарилтиоамида с концентрацией C = 3.00·10⁻³ моль/дм³ и раствор нитрата меди (II) с концентрацией C = 3.00·10⁻³ моль/дм³ в различных соотношениях. Затем добавляли этанол примерно до 15 см³ общего объёма раствора в колбе, перемешивали и доводили до метки этанолом.

Для приготовления растворов сравнения в ряд мерных колб вместимостью 25 см³ вносили по 2.5 см³ раствора нитрата тетрабутиламмония с концентрацией C = 0.1 моль/дм³ и соответствующие анализируемому раствору количества раствора нитрата меди (II) с концентрацией C = 3.00·10⁻³ моль/дм³. Затем добавляли этанол примерно до 15 см³ общего объёма раствора в колбе, перемешивали и доводили до метки этанолом.

Библиографический список

1. A. L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chemical Reviews*, **2004**, *104*, 2.
2. J. S. Miller, A. J. Epstein, *Coordination Chemistry Reviews*, **2000**, *206–207*, 651.
3. C. Fernandes, A. Neves, A. J. Bortoluzzi, *Inorg. Chem. Acta*, **2001**, *320*, 12.
4. E. F. Dankova, V. A. Bakulev, Yu. Yu. Morzherin, *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)*, **1992**, *28*, 931.
5. K. L. Obydenov, E. L. Klimarevaa, M. F. Kosterina, P. A. Slepukhin, Yu. Yu. Morzherin, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54*, 4876.