

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Факультет хімії та фармації
Кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: «Синтез, будова та властивості комплексів цинку(II) з N-
дизаміщеними тіокарбамоїл-N'-циклогексилсульфенамідами»

« Synthesis, structure, and properties of zinc(II) complexes with N-disubstituted thiocarbamoyl-N'-
cyclohexylsulfenamides »

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Коцюрба Анастасія Степанівна

Керівник: к. х. н., доц. Хитрич М. В. _____
(підпис)

Рецензент: д. х. н., проф. Хома Р. Є.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ____ від ____ грудня 2021 р.

Завідувач кафедри

_____ д. х. н., проф. Марцинко О. Е.
(підпис)

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії

№__

протокол № ____ від «____» _____ 2021 р.

Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Голова екзаменаційної комісії

_____ д. х. н., проф. Марцинко О. Е.
(підпис)

Одеса – 2021

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І. І. Мечникова та присвячена дослідженню комплексів галогенідів цинку(II) з N,N-діетил-, N-пентаметилен- та N-оксидіетилентіокарбамоїл-N'-циклогексилсульфенамідами. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень координаційних сполук перехідних елементів з похідними дитіокарбамової кислоти, що проводяться на кафедрі.

Синтезовано та досліджено фізико-хімічні властивості N-тіокарбамоїл-N'-циклогексилсульфенамідів $R_2NC(=S)S-NHC_6H_{11}$ (**L**), де $R_2 = (C_2H_5)_2, (CH_2)_5, (CH_2)_2O(CH_2)_2$. Розроблено методику синтезу, синтезовано та досліджено методами елементного аналізу, кондуктометрії, ІЧ, КР, електронної спектроскопії та дериватографії дев'ять нових комплексів $[ZnLX_2]$, де $X = Cl, Br, I$. Встановлено, що в цих сполуках ліганди координовані до цинку(II) бідентатно через атоми тійного Сульфуру та сульфенамідного Нітрогену.

Можлива область застосування: синтез і переробка високомолекулярних сполук, біотехнологія.

Ключові слова: цинк(II), N-тіокарбамоїл-N'-циклогексилсульфенамід, дитіокарбамаат, комплекс, синтез.

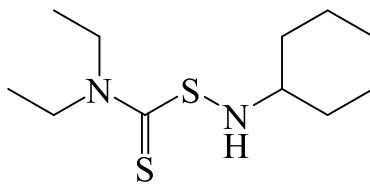
Дипломна робота складається з: 50 стор. машинописного тексту, 14 рис., 2 табл., 40 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

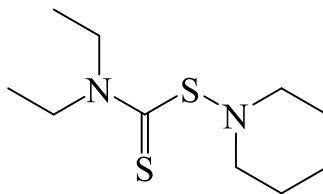
	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. Синтез, фізичні та хімічні властивості тіокарбамоїлсульфенамідів	7
1.2. Склад, будова та властивості координаційних сполук кобальту(II), купруму(II) та цинку(II) з тіокарбамоїлсульфенамідами	11
1.2.1. Комплекси кобальту(II) з тіокарбамоїлсульфенамідами.....	11
1.2.2. Координаційні сполуки купруму(II) з тіокарбамоїлсульфенамідами	16
1.2.3. Комплекси цинку(II) з тіокарбамоїлсульфенамідам	19
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	25
2.1. Методики синтезу і очищення сполук	25
2.2. Методики аналізів і фізико-хімічних досліджень.....	30
2.3. Результати та їх обговорення	33
ВИСНОВКИ	45
ЛІТЕРАТУРА.....	46

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

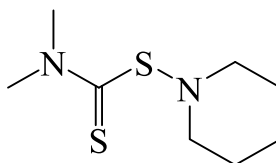
2EtCh



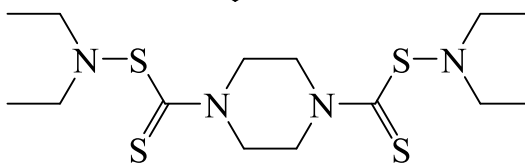
2EtPip



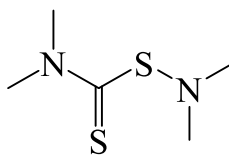
2MePip



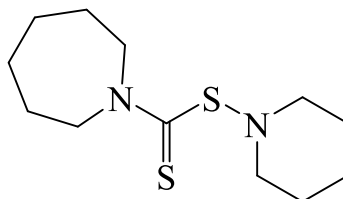
4EtPz



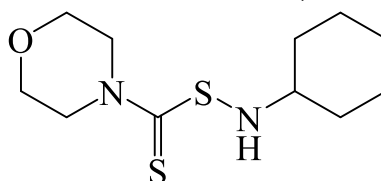
4Me



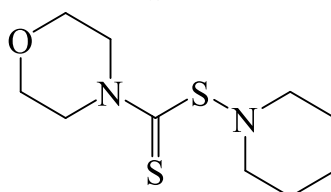
HmiPip



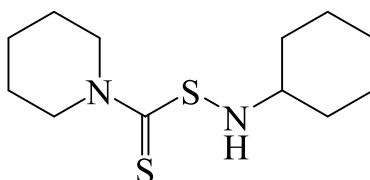
MorphCh



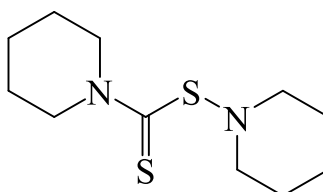
MorphPip



PipCh



PipPip



ВСТУП

Значний інтерес дослідників до координаційних сполук перехідних елементів з похідними дитіокарбамової кислоти $R_2NC(=S)S-H$ пов'язаний не тільки з можливістю отримання сполук різного складу, будови та геометрії координаційного вузла, а й з широким діапазоном їх практичного застосування при вулканізації каучуків, у хімії та технології еластомерів, органічному синтезі, аналітичній хімії, медицині, біології, техніці, сільському господарстві тощо [1]. Найменш вивченими серед цих сполук є тіокарбамоїлсульфенаміди $R_2NC(=S)S-NR'R''$, які можна вважати амідами дитіокарбамової кислоти. Це пояснюється їх низькою стійкістю через специфічну будову сульфенамідної групи. У результаті систематичних досліджень, проведених на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І. І. Мечникова [2-3], показано, що при взаємодії тіокарбамоїлсульфенамідів із солями кобальту(II), купруму(II) та цинку(II) утворюються стійкі координаційні сполуки.

Встановлено, що реакції MX_2 ($M = Co, Zn, X = Cl, Br, I, NCS; M = Cu, X = Cl$) з тіокарбамоїлсульфенамідами ($L = 4Me, 2MePip, 2EtPip, PipPip, HmiPip, MorphPip, 2EtCh, PipCh, MorphCh$) можуть відбуватися з утворенням як моноядерних ($[MLX_2]$ [2-11] або $[CuL_2]Cl_2$ [11]), так і біядерних координаційних сполук $[M_2(4EtPz)X_4]$ [11-13]. У цих комплексах ліганди координовані до комплексоутворювачів бідентатно через атоми тійного Сульфуру та сульфенамідного Нітрогену. У димерах $[Zn_2(4Me)_2X_4]$ галогенідні йони відіграють місткову функцію, а ліганд координуються як монодентатний через тійний атом Сульфуру [14]. Виявлено області практичного використання синтезованих сполук як поліфункціональних хімікатів-домішок при переробці високомолекулярних сполук [4, 6, 15] та модифікаторів активності різних ферментів [9-10, 16-17].

Дана робота є продовженням цих досліджень і присвячена синтезу, вивченню складу, будови та властивостей комплексів галогенідів цинку(II) з N,N-діетил-, N-пентаметилен- та N-оксидіетилентіокарбамоїл-N'-

циклогексилсульфенамідами. Такий вибір комплексоутворювача та лігандних систем зроблений у зв'язку з відсутністю в літературі відомостей про комплекси цинку(II) з тіокарбамоїлсульфенамідами, в яких атом сульфенамідного Нітрогену, що зазвичай бере участь у координації, не повністю заміщений.

Мета роботи: синтезувати комплекси галогенідів цинку(II) з N,N-діетил-, N-пентаметилен- і N-оксидіетилентіокарбамоїл-N'-циклогексилсульфенамідами, встановити їх склад, будову і дослідити спектральні та термічні властивості.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- синтезувати N,N-діетил-, N-пентаметилен- і N-оксидіетилен-тіокарбамоїл-N'-циклогексилсульфенаміди та дослідити їх фізико-хімічні властивості;
- розробити методики синтезу комплексів ZnX_2 ($X = Cl, Br, I$) з N-дизаміщеними тіокарбамоїл-N'-циклогексилсульфенамідами та виділити їх в індивідуальному стані;
- встановити склад та будову синтезованих сполук, охарактеризувати їх сукупністю фізичних і хімічних методів дослідження (елементний аналіз, кондуктометрія, мас-спектрометрія, ІЧ, КР, електронна спектроскопія та дериватографія).

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано та ідентифіковано методами елементного аналізу, мас-спектрометрії, ІЧ, КР, електронної спектроскопії та дериватографії N-тіокарбамоїл-N'-циклогексилсульфенаміди $R_2NC(=S)S-NHC_6H_{11}$ (L), де $R_2 = (C_2H_5)_2, (CH_2)_5, (CH_2)_2O(CH_2)_2$. Показано, що їх дисоціативна йонізація протікає з розривом зв'язків S–N та (або) C–S і утворенням відламкових йонів $[NHC_6H_{11}]^+, [R_2NC(=S)S]^+$ та $[R_2N=C=S]^+$.

2. Показано, що в результаті реакцій між розчинами ZnX_2 ($X = Cl, Br, I$) та L в діетиловому ефірі незалежно від мольних співвідношень реагуючих речовин утворюються комплекси $[ZnLX_2]$.

3. Вперше синтезовано та досліджено методами елементного аналізу, кондуктометрії, ІЧ, КР, електронної спектроскопії та дериватографії дев'ять комплексів цинк(II) галогенідів з N-дизаміщеними тіокарбамоїл-N'-циклогексилсульфенамідами.

4. Встановлено, що в комплексах $[ZnLX_2]$ ліганди координовані до цинку(II) бідентатно через атоми тіонного Сульфуру і сульфенамідного Нітрогену з утворенням п'ятичленних хелатних металоциклів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бырько В. М. Дитиокарбаматы. Москва : Наука, 1984. 342 с.
2. Хитрич Г. Н. Синтез, строение и свойства координационных соединений кобальта(II), меди(II) и цинка(II) с амидами дитиокарбаминовой кислоты : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01. Одесса, 2011. 190 с.
3. Масановец Г., Сейфуллина И., Хитрич Н. Координационные соединения кобальта(II), меди(II) и цинка(II) с тиокарбамоилсульфенамидами : монография. Saarbrücken: LAP, 2012. 130 с.
4. Хитрич Г. Н., Лебедева Е. Ю., Сейфуллина И. И., Пушкарев Ю. Н. Влияние бромидных комплексов кобальта(II) и цинка(II) с N-замещенными тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидами на термоокислительное структурирование олигобутадиена. *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія*. 2009. Т. 14, № 3. С. 57-64.
5. Khitrich G. N., Seifullina I. I., Vologzhanina A. V. Synthesis and crystal structures of thiocarbamoylsulfenamide zinc(II) complexes. *Mendeleev Commun.* 2010. Vol. 20, No 3. P. 180-181.
6. Сейфуллина И. И., Хитрич Г. Н., Овчаров В. И., Охтина О. В. Синтез и вулканизационная активность N-замещенных тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидов и их бромидных комплексов с кобальтом(II) и цинком(II). *Вопр. химии и хим. технологии*. 2010. № 3. С. 111-116.
7. Сейфуллина И. И., Хитрич Г. Н., Вологжанина А. В. Молекулярные комплексы хлоридов и бромидов кобальта(II) и цинка(II) с пиперидин-1-ил диметилкарбамодитиоатом (L). Кристаллические структуры L и $[ZnLBr_2]$. *Журн. неорг. химии*. 2011. Т. 56, № 2. С. 222-227.
8. Хитрич Г. Н., Сейфуллина И. И., Хитрич Н. В. Синтез и строение координационных соединений кобальта(II) с N,N-диметил-N',N'-диметилтиокарбамоилсульфенамидом. *Журн. общ. химии*. 2011. Т. 81, № 5. С. 753-757.
9. Прокопова А. Є. Комплекси кобальту(II) та цинку(II) з N-пентаметилентіокарбамоїл-N'-пентаметиленсульфенамідом та їх α -L-

рамнозидазна активність : дипломна робота бакалавра. Одеса, 2019. 43 с.

10. Шендрик А. І. Вплив комплексів кобальту(II) з піперидин-1-іл карбамодитіоатами на активність пептидаз *Bacillus thuringiensis* IMV B-7324 : дипломна робота магістра. Одеса, 2020. 57 с.

11. Хитрич Г. Н., Сейфуллина И. И., Зуб В. Я. Синтез, строение, спектральные и магнитные характеристики координационных соединений хлорида меди(II) с тиокарбамоилсульфенамидами. *Укр. хим. журн.* 2011. Т. 77, № 5. С. 12-16.

12. Чихичин Д. Г., Коцеруба В. А., Левченко О. А., Хитрич Г. Н., Сейфуллина И. И., Камалов Г. Л. Кинетика разложения пероксида водорода в присутствии биядерных комплексов кобальта(II) с 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфен-диэтиламидом. *Теорет. и эксперим. химия.* 2011. Т. 47, № 2. С. 111-116.

13. Масановец Г. Н., Сейфуллина И. И. Синтез и физико-химическая характеристика биядерных комплексов цинка(II) с 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламидом. *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* 2012. Т. 17, № 2 (42). С. 26-31.

14. Хитрич Г. Н., Сейфуллина И. И. Строение, спектральные и термические характеристики галогенидных комплексов цинка(II) с N,N-диметил-N',N'-диметилтиокарбамоилсульфенамидом. *Теорет. и эксперим. химия.* 2010. Т. 46, № 5. С. 323-327.

15. Грекова А. В., Иванченко П. А., Сейфуллина И. И., Хитрич Г. Н. Новые иницирующие системы для полимеризации виниловых мономеров третичные гидропероксиды – комплекс хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитіоатом. *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* 2010. Т. 15, № 12-13. С. 97-105.

16. Варбанец Л. Д., Мацелюх Е. В., Гудзенко Е. В., Борзова Н. В., Сейфуллина И. И., Хитрич Г. Н. Координационные соединения цинка(II) с N-замещенными тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидами – модификаторы ферментов протеолитического и гликолитического действия.

Укр. биохим. журн. 2011. Т. 83, № 3. С. 25-36.

17. Варбанець Л. Д., Мацелюх О. В., Нідялкова Н. А., Авдіюк К. В., Гудзенко О. В., Сейфулліна І. Й., Масановець Г. М., Хитрич М. В. Координаційні сполуки кобальту(II, III) з похідними дитіокарбамової кислоти – модифікатори активності ензимів гідролітичної дії. *Biotechnologia Acta*. 2013. Vol. 6, No 1. P. 73-80.

18. Коваль І. В. Синтез и применение сульфенамидов. *Успехи химии*. 1996. Т. 64, № 5. С. 452-472.

19. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации каучуков. Ленинград : Химия, 1972. 560 с.

20. Smith G. E. P., Alliger G., Carr E. L., Young K. C. Thiocarbamylsulfenamides. *J. Org. Chem.* 1949. Vol. 14, No 6. P. 935-945.

21. Donia R.A., Shotton J.A., Bentz L.O., Smith G.E.P. Reactions of mono- and di-amines with carbon disulfide. I. N,N'-dialkylethylenediamine – carbon disulfide reactions. *J. Org. Chem.* 1949. Vol. 14, No 6. P. 946-951.

22. Donia R.A., Shotton J.A., Bentz L.O., Smith G.E.P. Reactions of mono- and di-amines with carbon disulfide. II. Methylenediamine and imidazoline – carbon disulfide reactions. *J. Org. Chem.* 1949. Vol. 14, No 6. P. 952-961.

23. Alliger G., Smith G.E.P., Carr E.L., Stevens H.P. Oxidative condensation re-actions of amines with carbodithioates and xanthates. *J. Org. Chem.* 1949. Vol. 14, No 6. P. 962-966.

24. Игнатов В. А., Пирогов П. А., Жоркин Н. В., Акчурина Р. А. Химия производных сульфеновых кислот. Номенклатура, синтез, физические и химические свойства амидов сульфеновых кислот. Москва : НИИТЭХИМ, 1970. 75 с.

25. Хитрич Г. Н., Сейфулліна І. І., Хитрич Н. В. Синтез, строение и свойства N-замещенных тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидов. *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія*. 2007. Т. 12, № 1. С. 78-84.

26. Чихичин Д. Г., Коцеруба В. А., Левченко О. А., Масановець Г. Н., Сейфулліна І. І., Камалов Г. Л. Каталазная активность комплексов

кобальта(II) с N,N,N',N'-тетразамещенными тиокарбамоилсульфенамидами. *Журн. общ. химии*. 2013. Т. 83, № 5. С. 778-790.

27. Козишкурт А. С. Синтез, будова та властивості координаційних сполук купруму(II) з N-тіокарбамоїл-N'-циклогексилсульфенамідами : дипломна робота бакалавра. Одеса, 2018. 41 с.

28. Хитрич Н. В., Масановец Г. Н., Сейфуллина И. И., Скороход Л. С., Ефимов Н. Н., Уголкова Е. А., Власенко В. Г., Тригуб А. Л., Минин В. В. Синтез, строение и биологическая активность молекулярных хелатов меди(II) с N-дизамещенными тиокарбамоил-N'-циклогексилсульфенамидами : тези доп. XX Укр. конф. з неорг. хімії за участю закордонних учених, м. Дніпро, 17-20 верес. 2018 р. Дніпро : ЛПРА, 2018. С. 62.

29. Хитрич Н. В., Масановец Г. Н., Сейфуллина И. И., Скороход Л. С., Ефимов Н. Н., Уголкова Е. А., Власенко В. Г., Тригуб А. Л., Минин В. В. Спектроскопические исследования комплексов CuBr_2 с N-дизамещенными тиокарбамоил-N'-циклогексилсульфенамидами : тез. докл. XV Междунар. конф. Спектроскопия координационных соединений, г. Краснодар, 30 сент.-6 окт. 2018 г. Краснодар, 2018. С. 319-320.

30. Масановец Г. Н., Хитрич Н. В., Сейфуллина И. И., Скороход Л. С., Шматкова Н. В., Ефимов Н. Н., Уголкова Е. А., Власенко В. Г., Тригуб А. Л., Минин В. В. Синтез, строение и свойства координационных соединений бромида меди(II) с N-дизамещенными тиокарбамоил-N'-циклогексилсульфенамидами. *Журн. неорг. химии*. 2019. Т. 64, № 11. С. 1198-1205.

31. Хитрич Н. В., Сейфуллина И. И. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования кобальта(II) с тиокарбамилсульфенамидами в ацетонитриле. *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія*. 2003. Т. 8, № 4. С. 226-234.

32. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти т. : пер. с нем / Брауэр Г., Глемзер О., Грубе Г.-Л. и др. ; под ред. Г. Брауэра. Москва : Мир, 1985. Т. 4. 447 с.

33. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Москва : Изд-во иностр. литер., 1958. 519 с.
34. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. Москва : Химия, 1970. 360 с.
35. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. Изд. 2-е доп. Москва : Химия, 1975. 224 с.
36. Madsen J. Ø., Lawesson S. O., Duffield A. M., Djerassi C. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. CXXXI. The mass spectrometric fragmentation of thiuramdisulfides. *J. Org. Chem.* 1967. Vol. 32, No 7. P. 2054-2058.
37. Geary W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* 1971. Vol. 7, No 1. P. 81-122.
38. Rao C. N. R., Venkataraghavan R. The C=S stretching frequency and the “-N-C=S bands” in the infrared. *Spectrochim. Acta.* 1962. Vol. 18, No 3. P. 541-547.
39. Jensen K. A., Nielsen P. H. Infrared spectra of thioamides and selenoamides. *Acta Chem. Scand.* 1966. Vol. 20, No 3. P. 597-629.
40. Dăescu C., Bacaloglu R., Ostrogovich G. Infrared spectra of amidic derivatives of carbonic acid. VII. N,N'-tetraalkylthiouram disulfides. *Bul. sti. si tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. chim.* 1973. Vol. 18, No 2. P. 121-129.