

XI. Erdélyi Tudományos Diákköri Konferencia

Kolozsvár, 2008 május 23-24.

***Merkapto-tiadiazol komplexek előállítása és
szerkezeti tanulmányozása***

Szerző:

Török Annamaria

“Babeş-Bolyai” Tudományegyetem

Kolozsvár, Románia

Kémia és Vegyészmérnöki Kar

Kémia II

Témavezető:

Dr. Monica M. Venter, Docens

“Babeş-Bolyai” Tudományegyetem

Kolozsvár, Románia

Kémia és Vegyészmérnöki Kar

Szervetlen Kémia Tanszék

TARTALOMJEGYZÉK

Kivonat	3
Köszönetnyilvánítás	4
1. Bevezetés	5
2. Irodalom áttekintése	
2.1. A merkaptó-tiadiazolok koordinációs viselkedése.	6
2.2. Merkaptó-tiadiazol komplexek előállítása.	8
3. Gyakorlati rész (saját eredmények):	10
Vegyületek előállítása es szerkezeti tanulmányozása	
4. Következtetések	11
5. Bibliográfia	12

KIVONAT

A kutatómunkám célja a merkaptó-tiadiazol komplexek előállítása és szerkezeti tanulmányozása. A felhasznált merkaptó-tiadiazol változat a (3H-2-tioxo-1,3,4-tiadiazol-5-il)tioecetsav, $\text{C}_2\text{HN}_2\text{S}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (**1**). Az átmeneti fémkomplexeket a ligandum mononátriumsójából, $\text{C}_2\text{HN}_2\text{S}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ (**2**) állítottam elő: $[\text{M}(\text{C}_2\text{HN}_2\text{S}_3\text{CH}_2\text{COO})_n]$, $n = 2$, $\text{M} = \text{Fe}$ (**3**), Co (**4**), Ni (**5**); $n = 3$, $\text{M} = \text{Cr}$ (**6**), Fe (**7**).

A vegyületek jellemzése fizika-kémiai (olvadáspont és elemi analízis) módszerrel történt. A Ni komplex (**5**) molekulaszervezete egykristályokon végzett Röntgen-diffrakcióval volt meghatározva. Az egykristályokat vizes oldatból állítottam elő.

A Ni komplex (**5**) molekulaszervezete egy monomer, amelyben mindkét ligandum deprotonálódása a karboxil csoporton következett be. A ligandum szerkezete bebizonyítja a tautomer stabilizációját. Szilárd fázisban a komplex molekulák hidrogénkötéseken, illetve a S...S kölcsönhatásokon keresztül kapcsolódnak, szupramolekuláris szerkezetet létrehozva.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetet mondok:

- “Consiliul Național pentru Cercetare Științifică în Învățământul Superior” (CNCSIS) és “Kolozsvári Magyar Egyetemi Intézetnek” (KMEI) az anyagi támogatásért;
- “Centrului Național de Difractometrie de Raze X” (CNDRX, “Babeș-Bolyai” Tudományegyetem Kolozsvár) a kristályszerkezet mérésekért
- Dr. Vasile Bercean (“Politehnica” Tudományegyetem Temesvár, Románia, Szerves Kémia Tanszék) a szerves ligandum előállításáért;
- Prof. Dr. Valentin Zaharia (“Iuliu Hațieganu” Orvosi és Gyógyszerészeti Egyetem Kolozsvár) az elemi analízis elvégzéséért.

1. BEVEZETÉS

Az elmúlt 20-30 évben széles körben vizsgálták a tiolátokat és komplexeit, hangsúlyt fektetve a szintézisre és szerkezeti jellemzésre. Sok szerves vegyület tartalmaz tion / tiol csoportot, amely tautomériához vezethet. Figyelembe véve ezt, a dolgozatomban ki szeretnék térni az olyan heterociklusok kémiájára, amely tartalmaz tion / tiol csoportot és egy másik donor atomot (pl. nitrogén). A heterociklust úgy választottam ki, hogy tartalmazzon endo- illetve exociklusos kénatomot és legalább egy nitrogén atomot vicinális helyzetben annak érdekében, hogy létre jöjjön a tion /tiol tautóméria. Ahhoz, hogy egy hasonló molekula szerkezetet kapjunk szükséges, hogy ligandum koordinatív sajátságait növeljük, amely többféle koordinációs módra ad lehetőséget a fémcentrumhoz, létrehozva polinukleáris, makrociklusos vagy polimer szerkezetet. Így a kialakult szupramolekuláris szerkezetek érdekesek mind krisztalográfiai, mind alkalmazhatóság szempontjából.

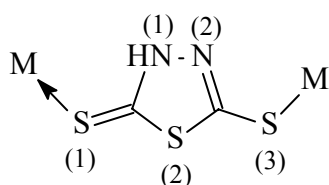
Nagy érdeklődés figyelhető meg a fémkomplexek iránt úgy a kémia területén, mint az orvostudományban. Alkalmazzák őket kémiai analíziseknél, polimerek gyártásában, gyógyászatban is.¹ Egyes tiolát típusú heterociklusok fémkomplexeit gravimetriás és spektrofotometriás meghatározásokban is felhasználják. Zn és Sn komplexeket szabadalmaztattak, mint polimerizálódási folyamatok poliolefin stabilizátora. Hasonlóan Co komplexeket, mint a vulkanizálási folyamat katalizátora voltak használva. A fémtiolátok és fémorganikus vegyületeknél fontos biológiai aktivitás is megfigyelhető. Ilyen például a Zn tiolátok baktériumölő képessége. Ugyancsak vizsgálatok alapján bebizonyosodott ezek görcsoldó hatása. A nehézfémek komplexei, mint pl. Pt tiolát, antitumor aktivitást mutattak, amelyet daganatok kezelésére használnak. A fémkohászatban a tiolátokat a fémes felületek védelésére használják, elektrolitikus eljárásoknál.

Ezek után szeretném bemutatni 5-merkaptó-1,3,4-tiadiazol-2-tion (Bismutiol I) nevű vegyületet és a képzett fémes és fémorganikus komplexeket.

2. IRODALOM ÁTTEKINTÉSE

2.1. A merkapto-tiadiazolok koordinációs viselkedése.

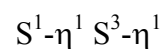
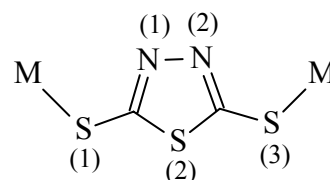
Csoportunk eddigi kutatásaiból¹ kiderült, hogy a Bismutiol I koordinációs viselkedése komplexek szerkezeteiben volt vizsgálva úgy mono- mint teljesen deprotonált formában. A monodeprotonált ligandum ($L = C_2N_2S_3H^-$) hídban kapcsolódik két különböző fémközponthoz: $S^1-\eta^1 S^3-\eta^1$ (1. ábra).²



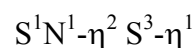
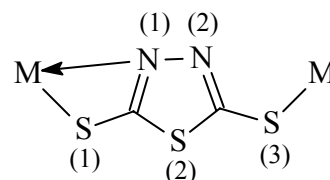
1. ábra. A monodeprotonált Bismutiol I $S^1-\eta^1 S^3-\eta^1$ típusú koordinációja.

A teljesen deprotonált ligandum ($L = C_2N_2S_3^{2-}$) esetében többféle koordinációs viselkedés figyelhető meg, a kétfogú koordinációtól egészen a hatfogú koordinációig.

a) Kétfogú koordináció: a ligandum a két exociklikus kénatomon keresztül hídban koordinálódik: $S^1-\eta^1 S^3-\eta^1$.²⁻⁵

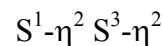
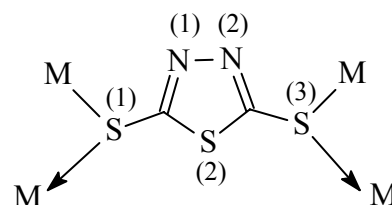


b) Háromfogú koordináció: egyetlen háromfogú koordinációs viselkedés ismert, amelynek létrejöttében résztvesz a két exociklikus kénatom és egy nitrogénatom: $S^1N^1-\eta^2 S^3-\eta^1$. A kénatomok két különböző fémcentrumhoz koordinálódnak hídban, a nitrogénatom és a szomszédos kénatom viszont kelátgyűrűt hoznak létre.⁶



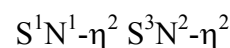
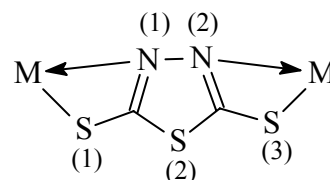
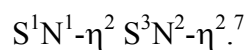
c) Négyfogú koordináció: a Bismutiol I háromféle négyfogú koordinációja ismert.

Az első típusban csak a két exociklikus kénatom vesz részt a koordinációban. A kénatomok hídban koordinálnak külön-külön két fématomhoz: $S^1-\eta^2 S^3-\eta^2$.⁴



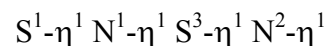
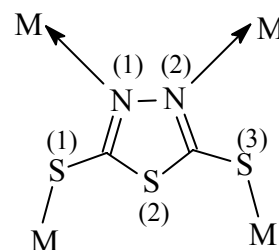
Két más típusú négyfogú koordinációban résztvesz a két exociklikus kénatom és a két nitrogénatom.

Az egyik esetben, a koordináció során, a nitrogénatomok és a szomszédos kénatomok kelátgyűrűt hoznak létre:

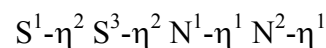
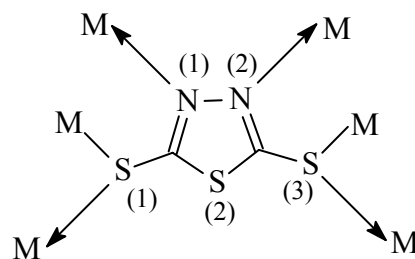


Végezetül a négy heteroatom négy különböző

fémcentrumhoz kapcsolódhat: $S^1-\eta^1 N^1-\eta^1 S^3-\eta^1 N^2-\eta^1$.⁸



d) Hatfogú koordináció: a teljesen deprotonált Bismutiol I Au komplexei esetében ismert a hatfogú koordináció is, amely létrejöttében résztvesz a két exociklikus kénatom és a két nitrogénatom: $S^1-\eta^2 S^3-\eta^2 N^1-\eta^1 N^2-\eta^1$.³



2.2. Merkapto-tiadiazol komplexek előállítása

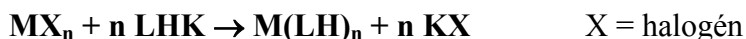
A bismutiol I fémkomplexei több fajta módszer szerint voltak előállítva. A szintézisek

többsége szobahőmérsékleten ment végbe vizes közegben vagy szerves oldószerekben.

a) A fém sók reakciói (MX_n) teljesen protonált Bismutiol I-el (LH_2) monodeprotonált⁵ formát eredményezett:



A fém sók reakciója (MX_n) Bismutiol I káliumsójával (LHK) átmenetifém komplexekhez vezetett:⁹



A szintézishez tartozó fizika kémiai és más adatokat az 1-es táblázat ábrázolja.

1. Táblázat. A fém Bismutiol I komplexek fizikai-kémiai adatai és a szintézisek részletei.

Vegyület	Szintézis módszere	Oldhatóság	Jellege Szín	OP (°C)	Ref.
$\text{Tl}(\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_3\text{H})_3$	a	oldhatatlan	por sárga	180	5
$\text{Zn}(\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_3\text{H})_2$	b	oldhatatlan	por	-	9
$\text{Cd}(\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_3\text{H})_2$	b	oldhatatlan	por	-	9
$\text{Cu}(\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_3\text{H})_2$	b	oldhatatlan	por	-	9
$\text{Ag}(\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_3\text{H})$	a	oldhatatlan	por sárga	275	5
$\text{Au}(\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_3\text{H})$	a	oldhatatlan	por sárga	260	5
$\text{Ni}(\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_3\text{H})_2$	b	oldhatatlan	por	-	9
$\text{Pd}(\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_3\text{H})_2$	a	oldhatatlan	por piros	240	5
$\text{Pt}(\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_3\text{H})_4$	a	oldhatatlan	por barna	200	5
$\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_3\text{H})_2$	b	oldhatatlan	por	-	9
$\text{Ir}(\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_3\text{H})_6$	b	oldhatatlan	por barna	210	5
$\text{Fe}(\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_3\text{H})_2$	a	oldhatatlan	Por sárga	175	5
$\text{Fe}(\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_3\text{H})_3$	a	oldhatatlan	Por sárga	160	5
$\text{Ru}(\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_3\text{H})$	a	oldhatatlan	Por fekete	200	5

3. GYAKORLATI RÉSZ (saját eredmények)

Vegyületek előállítása és szerkezeti tanulmányozása

A kutatómunkám célja a merkaptó-tiadiazol komplexek előállítása és szerkezeti tanulmányozása. A felhasznált ligandum a (3H-2-tioxo-1,3,4-tiadiazol-5-il)tioecetsav, $\text{C}_2\text{HN}_2\text{S}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (1). Az átmeneti fémkomplexeket a ligandum mononátriumsójából, $\text{C}_2\text{HN}_2\text{S}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ (2) állítottam elő: $[\text{M}(\text{C}_2\text{HN}_2\text{S}_3\text{CH}_2\text{COO})_n]$, $n = 2$, $\text{M} = \text{Fe}$ (3), Co (4), Ni (5); $n = 3$, $\text{M} = \text{Cr}$ (6), Fe (7). Mindegyik esetben szobahőmérsékleten vagy kisebb melegítéssel, vizes közegben lettek előállítva. A komplexek csapadékot képeztek, egy részüket átkristályosítással lehetett tisztítani. Abban az esetben, ha az anyag nem volt oldékony az oldószerben akkor mosással volt tisztítva.

A vegyületek jellemzése fizika-kémiai (olvadáspont és elemi analízis) módszerekkel történt. A komplexek tisztaságát mindkét módszer bebizonyította. Azon belül az elemi analízis segítségével meghatározható volt a pontos molekulaképlet és a molekula víztartalma.

A Ni komplex (5) molekulaszerkezete egykristályokon végzett Röntgen-sugár diffrakcióval volt meghatározva. Az egykristályokat vizes oldatból készítettem. A Ni komplex (5) molekulaszerkezete egy monomer, amelyben mindkét ligandum deprotonálódása a karboxil csoporton következett be. A ligandum szerkezete bebizonyítja a tion tautomer stabilizációját. Szilárd fázisban a komplex molekulák hidrogénkötéseken, illetve a $\text{S}\cdots\text{S}$ kölcsönhatásokon keresztül kapcsolódnak, szupramolekuláris szerkezetet létrehozva.

A kutatási eredmények a XI. Erdélyi Tudományos Diákköri Konferencián, 2008 május 23-24, került bemutatásra és egy tudományos szinten nemzetközileg elismert folyóiratban kerül publikálásra.

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A Bismutiol I ligandum származékrol és átmenetifém komplexekről a dolgozatomban a következőket említettem meg:

- A Bismutiol I koordinatív kémiájának bibliográfiáját tanulmányozva bebizonyosodott, hogy a kén- és nitrogénatomok számának növekedése a heterociklusban széleskörű lehetőségeket biztosít úgy a koordinatív kémia, mint a szupramolekuláris kémia területén kutatási szempontból;
- A monodeprotonált Bismutiol I komplexeinek, $M(LH)_n$, szintézisét előzetesen tanulmányoztam;
- A Bismutiol I-ből kiindulva egy új ligandum lett előállítva; (3H-2-tioxo-1,3,4-tiadiazol-5-il)tioecetsav, $C_2HN_2S_3CH_2COOH$, majd ezen folytattam munkám, és a következő fémkomplexeket állítottam elő $[M(C_2HN_2S_3CH_2COO)_n]$, $n = 2$, $M = Fe$ (3), Co (4), Ni (5); $n = 3$, $M = Cr$ (6), Fe (7);
- A komplexek jellemzését fizika-kémiai úton végeztem: oldékonyságukat figyeltem meg, olváspontot mértem, kiértékeltem az elemi analízis eredményeit;
- A Ni komplex (5) molekulaszervezete egykristályokon végzett Röntgen-diffrakcióval volt meghatározva.

5. BIBLIOGRÁFIA

1. A.E. Pascui, 10. Erdélyi Tudományos Diákköri Konferencia (ETDK), Kolozsvár (Románia), Május 25-26, 2007.
2. M.M. Osman, *Boul. Soc. Chim. Fr.*, 1980, **11-12**, 452.
3. J.D.E.T. Wilton-Ely, A. Schier, H. Schmidbauer, *Organometallics*, 2001, **20(10)**, 1895.
4. J.D.E.T. Wilton-Ely, A. Schier, M.W. Mitzel, H. Schmidbauer, *Inorg. Chem*, 2001, **40**, 6266.
5. M.V. Castano, A. Sanchez, J.S. Casas, J. Sordo, *Inorg. Chim. Acta*, 1992, **201**, 83.
6. M.V. Castano, M.M. Plasencia, A. Macias, J.S. Casas, J. Sordo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1989, 1409.
7. C. Ma, F. Li, D. Wang, H. Yin, *J. Organomet. Chem*, 2003, **667**, 5.
8. S.A.A. Zaidi, *Acta Chimica Academie Sc. Hun, Tomus*, 1977, **95(4)**, 383.
9. M.M. Venter, V.N. Bercean, M. Ilici, S. Cîntă Pînzaru, *Rev. Roum. Chim.*, 2007, **52(1-2)**, 75.