

a X. Erdélyi Tudományos Diákköri Konferencia

Kolozsvár, 2007 május 26-27.

***Új Ca és Sr (3H-2-tioxo-1,3,4-tiadiazol-5-yl)-
tioacetátok: előállítás és kristályszerkezet***

Szerző:

Pascui Andrea Éva

“Babeş-Bolyai” Tudományegyetem

Kolozsvár, Románia

Kémia és Vegyészmérnöki Kar

Kémia III

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	7
2.1. A Bismutiol I kristályszerkezete	7
2.2. A Bismutiol I koordinációs viselkedése	10
3. Gyakorlati rész (saját eredmények)	12
3.1. Komplexek előállítása	12
3.2. Komplexek kristályszerkezete	12
4. Következtetések	13
5. Bibliográfia	14

KIVONAT

Szerző: Pascui Andrea Éva

“Babeş-Bolyai” Tudományegyetem Kolozsvár, Románia
Kémia és Vegyészmérnöki Kar
Kémia III

Témavezető: Dr. Monica M. Venter, Docens

“Babeş-Bolyai” Tudományegyetem Kolozsvár, Románia
Kémia és Vegyészmérnöki Kar
Szervetlen Kémia Tanszék

Cím: Új Ca és Sr (3H-2-tioxo-1,3,4-tiadiazol-5-yl)- tioacetátok:
előállítás és kristályszerkezet

A kutatócsoportunk célja Bismutiol I származékok, valamint ezek komplex vegyületeinek koordinatív viselkedésének, illetve szupramolekuláris szerkezetének tanulmányozása. Az egyik ilyen heterociklikus vegyület a (3H-2-tioxo-1,3,4-tiadiazol-5-yl)tioecetsav. A komplexeket a ligandum mononátriumsójának kalcium- és stronciumkloriddal való reakciójából állítottam elő, $[M(H_2O)_5L_2]$, $L = C_2N_2HS_3CH_2COO^-$, $M = Ca$ és Sr . A vegyületek jellemzése fizika-kémiai módszerekkel és IR spektroszkópiával történt. A molekulaserkezetek egykristályokon végzett Röntgen-sugár diffrakcióval voltak meghatározva. Az egyik komplexben megfigyelhető a dimer, a másikban a polimer szerkezet. Mind a két ligandum deprotonálódása, mindkét esetben, a karboxil csoporton következett be, a karboxil csoport mégis csak az egyik esetben képzett kelátgyűrűt. A komplexek szilárd fázisban, a hidrogénkötések, illetve a $S \cdots S$ kölcsönhatásoknak köszönhetően, háromdimenziós szupramolekuláris szerkezetet hoztak létre.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetet mondanék:

- *Dr. Varga Richard* (“Babeş-Bolyai” Tudományegyetem Kolozsvár, Románia, Szervetlen Kémia Tanszék) a kristályszerkezetek meghatározásáért;
- *Dr. Vasile Bercean* (“Politehnica” Tudományegyetem Temesvár, Románia, Szerves Kémia Tanszék) a szerves ligandum előállításáért;
- *Kolozsvári Magyar Egyetemi Intézetet (KMEI)* az anyagi támogatásért.

1. BEVEZETÉS

Az utóbbi 20-30 évben a tiolát típusú ligandumok fémekkel alkotott komplexeinek kutatása széles körű érdeklődésnek örvendett. Ezek a komplexek széles körben kerülnek felhasználásra: vegyi analízisek, polimerek és műanyagok technológiája, biokémia területén, stb.¹ A tiolátok komplexei használatosak úgy a gravimetriában, mint a spektrofotometriában. A Zn és Sn komplexek mint poliolefin stabilizátorok polimerizációs folyamatokban vannak alkalmazva. A Co komplexek a vulkanizálás folyamatát gyorsítják. Különösen nagy hangsúlyt fektetnek a fém és fémorganikus tiolátok biológiai aktivitására. A Zn komplexek gátolják bizonyos baktériumok szaporodását. Nehézfémek komplexei, mint például a Pt bizonyos tiolátjai antitumor hatással rendelkeznek, ezért a rák kezelésében is szerepük van. A fémtiolátok alkalmazottak a metalurgiában is, elsősorban, elektrolitikus módszereket felhasználva, fém felületek megvédésében van szerepük.¹

Számos olyan szerves vegyület ismert amely tartalmazza a tion ($C=S$) / tiol ($C-SH$) funkciós csoportot. A következő dolgozatban éppen ezért olyan donor molekulákról lesz szó, amelyek szerkezetében van tion/tiol csoport amely egy heterociklushoz kapcsolódik. A ligandum, amelyet a dolgozat tárgyal, úgy lett kiválasztva, hogy tartalmazzon minél több endo- és exociklikus kénatomot, valamint nitrogénatomot a tion/tiol csoport szomszédságában. Mindez annak érdekében történt, hogy a ligandumnak minél több koordinációs pontja legyen, így több módon koordinálódhat a fémközpontokhoz polimer, makrociklikus vagy akár szupramolekuláris szerkezeteket létrehozva, melyek mind kristallográfiai, mind alkalmazhatóság szempontjából érdeklődésre tartanak számot.¹⁻⁵

A számos ismert és a fent említett tulajdonságokkal rendelkező heterociklikus vegyület közül a 2,5-dimerkaptotiadiazolt (Bismutiol I) választottam referenciának. Ennek a vegyületnek a szerkezetét és koordinációs viselkedését a második fejezetben röviden tárgyalom. A Bismutiol I koordinációs viselkedéséből kiindulva egy új ligandum, a (3H-2-tioxo-1,3,4-tiadiazol-5-yl)tioecetsav, koordinációs viselkedését vizsgáltam. A ligandum kiválasztásakor két fontos szempontot vettünk figyelembe: (i) megtartottuk a Bismutiol I szerkezetének egyik fontos alkotórészét; (ii) egy karboxil csoport bevitelével a szerkezetbe növeltük a donor csoportok számát, ezzel növelve a koordinációs pontok számát is.

A komplexek előállításánál a Ca-ra és Sr-ra esett a választás, annak érdekében, hogy a

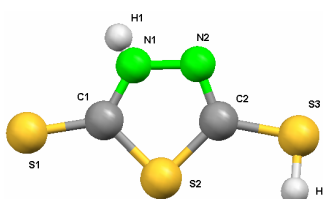
ligandum ezek kationjaival (Ca^{2+} , Sr^{2+}) szemben tanúsított koordinációs készségét tanulmányozzam, illetve fontos szempont volt, hogy ezen s fémek koordinációs szférája igen nagy.

A ligandum és a mononátriumsó kristályszerkezete szintén a mi kutatócsoportunkban volt megállapítva.⁶ A saját eredményeim és a Ca, Sr komplexek szerkezetének bemutatása a harmadik fejezet tárgya. A dolgozat végén olvashatóak a következtetések.

2. IRODALOM ÁTTEKINTÉSE

2.1. A Bismutiol I kristályszerkezete

A 2,5-dimerkaptotiadiazol, $C_2N_2S_3H_2$ (Bismutiol I) szerkezetét egykristályokon végzett Röntgen-sugár diffrakcióval állapították meg (1. ábra). A mérettani adatok az 1. táblázatban vannak összefoglalva.²



1. ábra. A Bismutiol I molekula szerkezete.

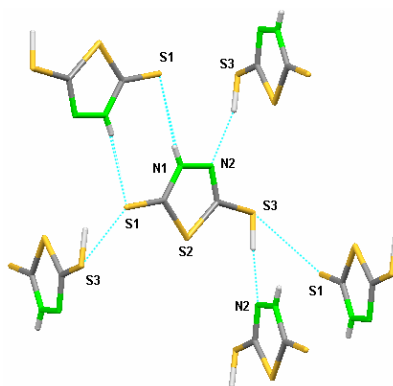
1. táblázat. A Bismutiol I mérettani adatai.

Kötéshosszak	Å	Kötésszögek	Fok
N(1)-N(2)	1.367(4)	C(1)-N(1)-N(2)	118.7(2)
C(1)-N(1)	1.351(3)	C(2)-N(2)-N(1)	109.7(2)
C(2)-N(2)	1.302(3)	C(1)-S(2)-C(2)	89.7(1)
C(2)-S(3)	1.742(3)	N(1)-C(1)-S(2)	107.4(2)
C(1)-S(1)	1.667(3)	N(2)-C(2)-S(2)	114.5(2)
C(2)-S(2)	1.741(3)		
C(1)-S(2)	1.739(3)		

A Bismutiol I molekulát egy 5 atomos heterociklus alkotja amihez két kénatom kapcsolódik. A heterociklusban az egyik nitrogénatom N(1) protonált formában van jelen. Azok a kötésszögek, amelyben a nitrogénatom a központban van, nem egyeznek meg az elméletileg feltételezett hibridizációs szögek mértékével [N(1) sp^3 és N(2) sp^2]. Ez bizonyítja a heterociklus vázán végbemenő elektronikus delokalizációt. A N(1) atom körüli kötéshosszak [C(1)-N(1) 1.351(3), N(1)-N(2) 1.367(4) Å] megegyeznek a kovalens sugarak összegével [$\Sigma_{kov}(C-N)$ 1.47, $\Sigma_{kov}(N-N)$ 1.4 Å], a σ kötések jelenlétét alátámasztva. Ugyanakkor C(2)-N(2) kötés lényegesen rövidebb, kettős kötésre utal.

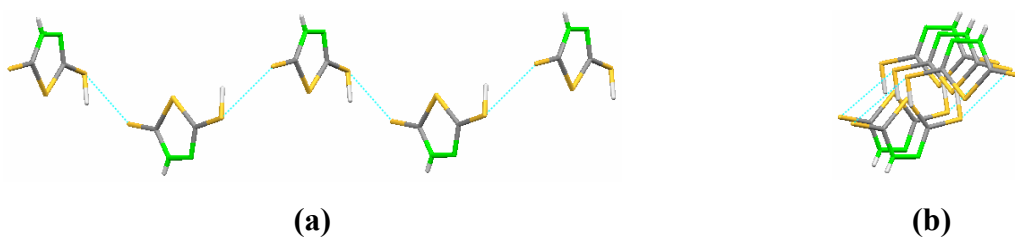
Az endociklikus S atom nem vesz részt semmilyen hibridizációban. A C(1)-S(2)-C(2) szög $89.7(1)^\circ$, amíg az ideális érték 90° . Megfigyelhető az is, hogy a C-S(2) kötések $[1.741(3), 1.739(3) \text{ \AA}]$ szinte egyenlők és az értékek hasonlóak a Bismutiol II-ben mért endociklikus C-S kötéshosszakkal ($1.73 - 1.75 \text{ \AA}$).³ A heterociklus gyakorlatilag sík szerkezetű, a legnagyobb elhajlási (torziós) szög értéke nem haladja meg a $0,3^\circ$ -ot. Az exociklikus kénatomok, S(1) és S(3), különböző módon kötődnek a heterociklushoz. Az S(3) atom protonált formában van és a C-S kötéshossz $1.742(3) \text{ \AA}$, hosszabb a Bismutiol II –ben meghatározott C-S kötéshossznál ($1.73 - 1.75 \text{ \AA}$).³ Másfelől az S(1) kénatom nincs protonálva és a C-S kötéshossz $[1.667(3) \text{ \AA}]$ jelentősen rövidebb mint az egyes kötés hossza, kettes C=S kötés jelenlétét sugallva [Bismutiol II: C=S $1.66 - 1.68 \text{ \AA}$].³ Következésképpen az exociklikus C-S kötések eltérnek, a C(2)-S(3) kötéshossz tiol (C-SH) formára utal, amíg a C(1)-S(1) tion (C=S) formában van jelen.

A Bismutiol I molekula szilárd fázisban aggregátumokat hoz létre a másodlagos kölcsönhatásoknak köszönhetően (S...S, N-H...S és S-H...N), melynek következménye a szupramolekuláris szerkezet létrejötte (2. ábra).



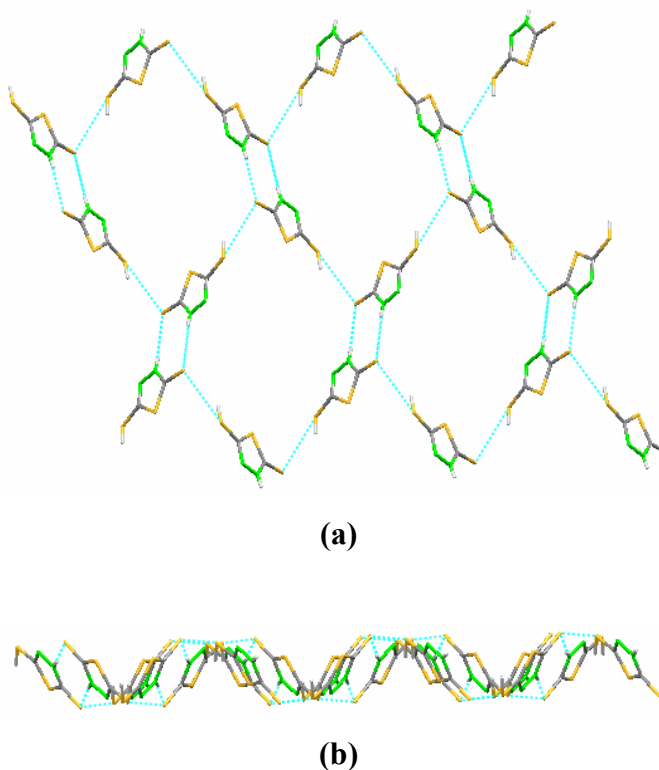
2. ábra. A Bismutiol I kristályrácsában megfigyelhető másodlagos kölcsönhatások.

A S...S ($3.565 \text{ \AA}$) kölcsönhatások hossza sokkal rövidebb mint a Van der Waals sugarak összege ($3.8 \text{ \AA}$) és hasonlóak a Bismutiol II ón-organikus komplexeinek homológ értékeivel ($3.34 - 3.71 \text{ \AA}$), valamint a tetratiafulvalén (TTF) komplexek szupravezető szerkezeteiben megfigyelhetőkkel ($3.3 - 3.6 \text{ \AA}$).^{3,7,8} A S...S kölcsönhatások a kristályszerkezetben a S(1) és S(3) atomok között alakulnak ki. Egy végtelen láncot hoznak létre, amelyet Bismutiol I molekulák alkotnak. A láncban a molekulák zig-zagosan vannak elhelyezkedve, egymáshoz képest ellentétes irányban (3. ábra).



3. ábra. A S...S kölcsönhatások kialakulása a Bismutiol I szerkezetében, a zig-zagos láncok kialakulása: frontális nézet (a), oldalnézet (b).

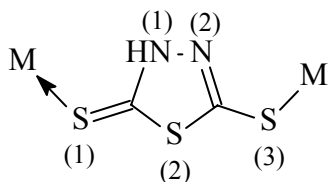
A N-H...S és S-H...N kölcsönhatások merőlegesen alakulnak ki a zig-zagos láncok középvonalán átmenő egyeneshez képest egyesítve ezeket és létrehozva egy kétdimenziós szerkezetet (4.a. ábra). A kétdimenziós szupramolekuláris szerkezetben megfigyelhetők a 8 atomból ($S_2C_2N_2H_2$) létrejövő intramolekuláris gyűrűk, valamint a 6 Bismutiol I-ből álló makrociklusok. A zig-zagos láncoknak köszönhetően a kétdimenziós szerkezet hullámos (4.b. ábra).



4. ábra. A Bismutiol I kétdimenziós szupramolekuláris szerkezete: frontális nézet (a); oldalnézet (b)

2.2. Koordinációs viselkedés

A Bismutiol I koordinációs viselkedése (organo)fém komplexek szerkezeteiben volt vizsgálva úgy mono- mint teljesen deprotonált formában. A spektroszkópiai vizsgálatok alapján a monodeprotonált ligandum ($L = C_2N_2S_3H^-$) esetében csak egyféle koordinációs viselkedést figyeltek meg, ML_2 , $M = Cd, Zn$ (5. ábra) típusú komplexekben. A ligandum kétfogú, hídban kapcsolódik két különböző fémközponthoz: $S^1-\eta^1 S^3-\eta^1$.⁹



5. 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 koordináció megvalósulhat csak az exociklikus kénatomokon keresztül, vagy a nitrogénatomokon keresztül is. Meg kell jegyezni, hogy egyik esetben sem vesz részt az endociklikus kénatom a koordinációban. A ligandum többféle koordinációs viselkedése a 2. táblázatban van ábrázolva.

a) Kétfogú koordináció: egyetlen kétfogú koordinációs mód ismert a teljesen deprotonált ligandum esetében. Az Au, Co, Ni, Cu, Zn, stb. komplexekben a két exociklikus kénatomon keresztül hídban koordinálódik a ligandum: $S^1-\eta^1 S^3-\eta^1$.⁹⁻¹²

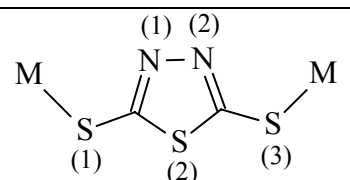
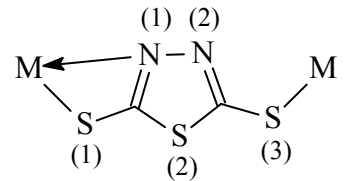
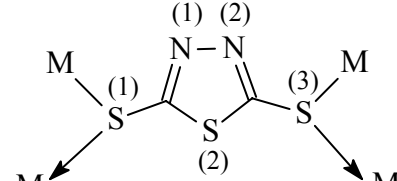
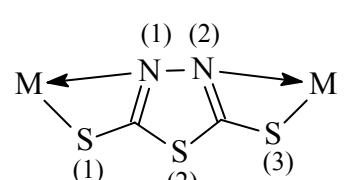
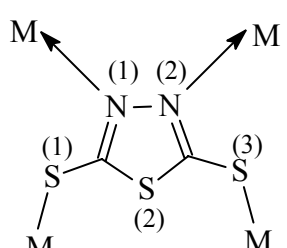
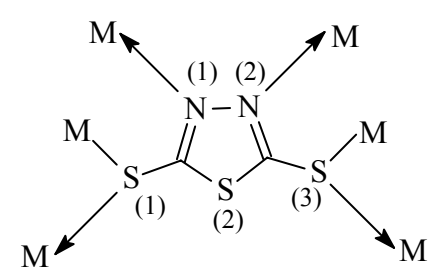
b) Háromfogú koordináció: egyetlen háromfogú koordinációs viselkedés ismert, amelynek létrejöttében résztvesz a két exociklikus kénatom és egy nitrogénatom: $S^1N^1-\eta^2 S^3-\eta^1$. A kénatomok két különböző fémközponthoz koordinálódnak hídban, a nitrogénatom és a szomszédos kénatom viszont kelátgyűrűt hoznak létre. Ez a fajta koordináció a Bismutiol I Hg komplexében figyelhető meg.¹³

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 koordinálódnak külön-külön két fématomhoz: $S^1-\eta^2 S^3-\eta^2$.¹¹ 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: $S^1N^1-\eta^2 S^3N^2-\eta^2$.¹⁴ Végezetül a négy heteroatom négy különböző fémközponthoz

kapcsolódhat: $S^1-\eta^1 N^1-\eta^1 S^3-\eta^1 N^2-\eta^1$, ahogy ez megfigyelhető a Cu, Ag, Hg komplexekben.¹⁵

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: $S^1-\eta^2 S^3-\eta^2 N^1-\eta^1 N^2-\eta^1$.¹⁰

2. táblázat. A teljesen deprotonált Bismutiol I koordinációs viselkedése.

Kétfogú koordináció:	$S^1-\eta^1 S^3-\eta^1$	
Háromfogú koordináció:	$S^1N^1-\eta^2 S^3-\eta^1$	
Négyfogú koordináció:	$S^1-\eta^2 S^3-\eta^2$	
	$S^1N^1-\eta^2 S^3N^2-\eta^2$	
	$S^1-\eta^1 N^1-\eta^1 S^3-\eta^1 N^2-\eta^1$	
Hatfogú koordináció:	$S^1-\eta^2 S^3-\eta^2 N^1-\eta^1 N^2-\eta^1$	

3. GYAKORLATI RÉSZ

(saját eredmények)

3.1. Komplexek előállítása

A (3H-2-tioxo-1,3,4-tiadiazol-5-yl)tioecetsav (H_2L) hét új komplex vegyületét állítottam elő alkáliföldfémekkel. Ezek közül négy monodeprotonált formában tartalmazza a ligandumot és három a teljesen deprotonált ligandumot tartalmazza. A $Mg(HL)_2$ és BaL komplexek szintézise és szerkezete 2007 áprilisában a „Studenti pentru studenti” (Kolozsvár) konferencián voltak bemutatva.¹⁶ Ebben a dolgozatban a $Ca(HL)_2$ és $Sr(HL)_2$ komplexeket tárgyalom. A vegyületeket a ligandum mononátriumsójának fémkloriddal való reakciója útján nyertük. Ezzel egyidejűleg a Ca komplexet más módszerrel is sikerült előállítani.

A komplexek IR spektruma a $4000 - 2000\text{ cm}^{-1}$ intervallumban volt rögzítve. A spektrumok a kutatócsoportunk egyik közeljövőben megjelenő cikkében lesz részletesen tárgyalva.¹⁷ Ezért dolgozatomban a komplexeknek csak a jellemző rezgéseit említem meg: $\nu(H_2O)$, $\nu(NH)$, $\nu(CO)$, $\nu(C=N)$ és $\nu(C=S)$.

3.2. Komplexek kristályszerkezete

A komplexek szerkezetei egykristályokon végzett Röntgen-sugár diffrakcióval lettek meghatározva. Mindkét komplexnek a molekulaképlete sztöchiometriailag megegyezik, viszont a Ca származék szerkezete dinukleáris, amíg a Sr származék egydimenziós polimer szerkezettel rendelkezik. Mindkét komplex kristályszerkezetében megfigyelhető a hidrogénkötéseknek és a rövid $S \cdots S$ interakcióknak tulajdonítható asszociáció, amely háromdimenziós szupramolekuláris szerkezetekhez vezet.

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A dolgozatban bemutatásra került bizonyos kén és nitrogén donoratomokkal rendelkező heterociklikus vegyület koordinatív kémiája, a következő sorrendben:

- A Bismutiol I szerkezeti és koordinatív kémiájának bibliográfiai tanulmányozása során bebizonyosodott, hogy a kén- és nitrogénatomok számának növekedése egy heterociklust tartalmazó vegyületben széleskörű lehetőségeket biztosít úgy a koordinatív kémia, mint a szupramolekuláris kémia területén;
- A Bismutiol I mint szerkezeti referencia a molekula tulajdonságai, jelentősége és egyszerűsége miatt volt kiválasztva;
- A Bismutiol I-ből kiindulva egy új ligandum lett előállítva;
- Az új ligandumból kiindulva a Ca és a Sr komplexek lett előállítva;
- A komplexek jellemzése fizika-kémiai úton, illetve IR spektroszkópiával történt. Az IR spektrumban megjelentek a rendszerben levő fontosabb csoportokra jellemző sávok;
- A két komplexnek sztöchiometriailag megegyezik a molekulaképlete, de szerkezetük különböző;
- Mind a két komplexnek háromdimenziós szupramolekuláris szerkezete van.

5. BIBLIOGRÁFIA

1. E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.*, 1985, **61(9)**, 115.
2. J.W. Bats, *Acta Crystallogr. Ser. B*, 1976, **B32**, 2866.
3. V. Berceanu, C. Crainic, I. Haiduc, M.F. Mahon, K. C. Molloy, M.M. Venter si P.J. Wilson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 2002, 1036.
4. I. Haiduc, M.F. Mahon, K.C. Molloy, M.M. Venter, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **627**, 6.
5. M.F. Mahon, K. C. Molloy, M.M. Venter, I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta.*, 2003, **348**, 75.
6. M.M. Venter, V.N. Bercean, M. Ilici, S. Cîntă Pînzaru, *Rev. Roum. Chim.*, 2007, in press.
7. (4) J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini and M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes). Synthesis, Structure, Properties and Theory*, Prentice Hall: New Jersey, 1992.
8. D.W. Bruce, D. O'Hare, *Inorganic Materials*, J. Wiley&Sons, New York, 1999.
9. M.M. Osman, *Boul. Soc. Chim. Fr.*, 1980, **11-12**, 452.
10. J.D.E.T. Wilton-Ely, A. Schier, H. Schmidbauer, *Organometallics*, 2001, **20(10)**, 1895.
11. J.D.E.T. Wilton-Ely, A. Schier, M.W. Mitzel, H. Schmidbauer, *Inorg. Chem*, 2001, **40**, 6266.
12. M.V. Castano, A. Sanchez, J.S. Casas, J. Sordo, *Inorg. Chim. Acta*, 1992, **201**, 83.
13. M.V. Castano, M.M. Plasencia, A. Macias, J.S. Casas, J. Sordo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1989, 1409.
14. C. Ma, F. Li, D. Wang, H. Yin, *J. Organomet. Chem*, 2003, **667**, 5.
15. S.A.A. Zaidi, *Acta Chimica Academie Sc. Hun, Tomus*, 1977, **95(4)**, 383.
16. A.E. Pascui, *The 4th International Conference "Students for Students"*, April 2007, Cluj-Napoca, Romania.
17. M.M. Venter, A. Pascui, V.N. Bercean, S. Cîntă Pînzaru, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chem.*, (2007) in press.