СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ 3*d* МЕТАЛЛОВ С 4-АЛЛИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ 1-(ПИПЕРИДИН-1-ИЛ)ПРОПАН-1,2-ДИОНА

Татьяна БЕСПАЛОВА,
Факультет Химии и Химической Технологии

CZU: 544.142.3:547-304.6 *shinedown246@gmail.com*

Ранее в Лаборатории «Передовые Материалы в биофармацевтике и технике» были получены и описаны комплексы 3*d* металлов с 4-аллилтиосемикарбазоном пировиноградной кислоты [1]. Для этих соединений была изучена противомикробная и противогрибковая активность. Из полученных данных видно, что исходный тиосемикарбазон проявляет только противогрибковую активность, а его координация к различным 3*d* металлам приводит к повышению биологической активности. Также введение гетероароматических аминов во внутреннюю сферу комплексов меди увеличивает их активность. Поэтому представляет интерес изучить, как повлияет введение пиперидинового фрагмента в структуру тиосемикарбазона, на биологическую активность его комплексов.

Целью работы является: изучение состава, строения, физико-химических и биологических свойств координационных соединений некоторых 3*d*-металлов с

4-аллилтиосемикарбазоном (1-пиперидин-1-ил)пропан-1,2-диона (HL) (Рис. 1).

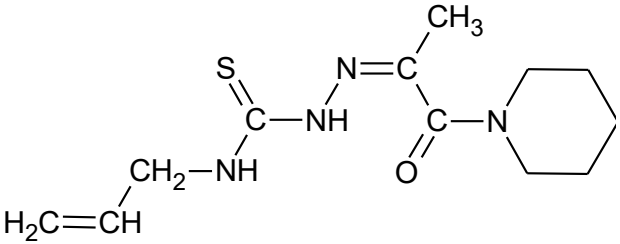


Рис. 1. Строение 4-аллилтиоесмикарбазона (1-пиперидин-1-ил)пропан-1,2-диона (HL).

Для выполнения поставленной цели был синтезирован 4-аллилтиосемикарбазид при взаимодействии аллилизотиоцианата с гидразин гидратом. Амид пировиноградной кислоты был получен реакцией пировиноградной кислоты с оксалилхлоридом и пиперидином. Реакцией конденсации с 4-аллилтиосемикарбазидом был получен 4-аллилтиосемикарбазон.

Чистота и структура синтезированного тиосемикарбазона определена с помощью ЯМР спектроскопии, в спектре ^{1}H присутствуют сигналы атомов водорода аллильного фрагмента, пиперидинового фрагмента, сигналы групп NH и метильной группы. В спектре ^{13}C представлены сигналы sp^3 гибридных атомов углерода, и присутствует характерный сигнал группы C=S при 178 ppm.

Комплексы Cu(L)Cl и Cu(L)Br были синтезированы путем взаимодействия соответствующей соли меди с 4-аллилтиосемикарбазоном (1-пиперидин-1-ил)пропан-1,2-диона в этанольном растворе при нагревании в молярном отношении 1:1. Также был синтезирован комплекс $Ni(HL)_2(NO_3)_2$, реакцией нитрата никеля с тиосемикарбазоном в этанольном растворе в молярном отношении 1:2. Для синтеза аминсодержащего координационного соединения $Cu(o\text{-}Phen)(HL)(NO_3)_2$ проводилось взаимодействие 4-аллилтиосемикарбазона, нитрата меди, и 1, 10-фенантролина в молярном соотношении 1:1:1. Исследование молярной электропроводности показало, что комплексы $Ni(HL)_2(NO_3)_2$ и $Cu(o\text{-}Phen)(HL)(NO_3)_2$ являются электролитами типа 1:2, а комплексы Cu(L)Cl и Cu(L)Br – электролиты типа 1:1.

Для определения способа координации лиганда к центральным атомам был проведен сравнительный анализ ИК спектра HL и синтезированных комплексов. Было установлено, что HL в составе комплексов меди, проявляет себя как трёхдентатный монодепротонированный лиганд с ONS-набором донорных атомов, на что указывает изменение полосы поглощения азометинового азота, исчезновение полосы поглощения C=S и появление полосы C-S, смещение полосы амидной группы C=O. В случае $Ni(HL)_2(NO_3)_2$ и $Cu(o\text{-}Phen)(HL)(NO_3)_2$, лиганд не депротонируется.

Антиоксидантная активность лиганда и его комплексов была измерена с помощью катион радикального $ABTS^{\bullet+}$ метода (Таблица 1).

Таблица 1

Значение антиоксидантной активности лиганда и его комплексов в отношении $ABTS^{\bullet+}$

Соединение	Процент ингибирования радикала, %			IC_{50}, мкМ
	100 мкМ	10 мкМ	1 мкМ	
HL	64,34	14,51	2,81	56,44
Cu(L)Cl	48,47	16,56	1,49	105,9
Cu(L)Br	35,35	13,02	0,66	≥100
Ni(HL) (NO)	79,55	13,19	0,59	38,62
Cu(o-Phen)(HL) (NO)	15,80	8,84	2,93	≥100

Координация тиосемикарбазона к иону меди приводит к снижению антиоксидантной активности. Наибольшую активность проявляет комплекс, полученный из нитрата никеля, активность которого соизмерима с активностью тролокса, применяемого в медицинской практике.

Библиография:

1. ГУЛЯ А.П., ГРАУР В.О., ДЮРИЧ Е.К., УЛЬКИНА Я.И., БОУРОШ П.Н., БЭЛАН Г.Г., БУРДУНЮК О.С., ЦАПКОВ В.И., РУДИК В.Ф. Синтез, строение и биологическая активность координационных соединений меди(II), никеля(II), кобальта(III) и железа(III) с 2-{2-[(проп-2-ен-1-ил) карбамотиоил] гидразинилиден} пропановой кислотой. *Журнал общей химии.* 2020, *90*(11), стр. 1749-1757.

Рекомендовано
Василий ГРАУР, др. химических наук