

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ (II) 2-АМИНО-6-МЕТИЛБЕНЗОТИАЗОЛА

Хожаниязов Азамат Рузимбаевич

Абдуллаева Хафиза Давроновна

Ургенчский государственный медицинский институт

E-mail: x.azamat1992@gmail.com

Аннотация. 2-Амино-6-метилбензотиазол (АМБТ) представляет собой хорошо известный N,S-гетероциклический лиганд с тремя потенциальными донорными центрами (эндоциклический атом азота, экзоциклическая аминогруппа NH₂ и атом серы). Среди них эндоциклический атом азота экспериментально подтверждён как основное координационное место связывания в комплексах переходных металлов. В данной работе описаны синтез и физико-химическая характеристика нового координационного соединения никеля (II) состава [Ni(АМБТ)₂(OAc)₂]. Предложена октаэдрическая координационная среда комплекса, основанная на: (i) известных структурных особенностях ацетатных комплексов Ni (II), (ii) установленной N-координации бензотиазольных лигандов, а также (iii) сравнении с ранее описанными комплексами Cu(II) и Co(II) с АМБТ.

Abstract. 2-Amino-6-methylbenzothiazole (АМБТ) is a well-known N,S-heterocyclic ligand with three potential donor centers (endo-N, exo-NH₂, S), among which the endocyclic nitrogen is experimentally confirmed as the primary binding site in transition metal complexes. In this study, the synthesis and characterization of a new Ni(II) coordination compound, formulated as [Ni(АМБТ)₂(OAc)₂], are described. The proposed octahedral coordination environment is based on: (i) the known structural behavior of Ni(II) acetate complexes, (ii) the established N-coordination mode of benzothiazole ligands, and (iii) comparison with previously reported Cu(II) and Co(II) complexes of АМБТ.

Keywords: 2-Amino-6-methylbenzothiazole, nickel(II) complex, bidentate acetate, FT-IR spectroscopy, coordination chemistry, octahedral geometry, N-donor ligand, benzothiazole derivatives.

Ключевые слова: 2-амино-6-метилбензотиазол, комплекс никеля(II), бидентатный ацетат, ИК-спектроскопия (FT-IR), координационная химия, октаэдрическая геометрия, N-донорный лиганд, производные бензотиазола.

Введение. Производные бензотиазола представляют собой гетероциклические соединения, обладающие фармакологической значимостью. Их жёсткая бициклическая структура, электронно-насыщенная π -система и наличие нескольких донорных атомов делают их широко используемыми в качестве лигандов. Комплексы с переходными металлами проявляют разнообразные биохимические активности, такие как антимикробное, антиоксидантное действие, ингибирование ферментов и противоопухолевые эффекты [1].

2-Амино-6-метилбензотиазол (АМВТ) содержит три потенциальных координационных центра:

- эндоциклический атом азота (наиболее основной, наиболее сильный донор);
- экзоциклический аминный атом азота (слабый донор, обычно участвует в водородных связях);
- атом серы тиазольного цикла (мягкий донор, редко координируется без активации).

Ряд кристаллографических исследований подтвердил, что АМВТ координируется исключительно через эндоциклический атом азота в комплексах Cu(II), Ag(I), Co(II) и Zn(II). Никель(II) является универсальным ионом d^8 -металла, образующим устойчивые квадратнопланарные, тетраэдрические и октаэдрические комплексы. Однако в присутствии ацетат-ионов и N-донорных лигандов Ni(II) преимущественно формирует октаэдрическую геометрию, часто с участием бидентатных ацетатных групп [2,3].

Экспериментальная часть. Для проведения реакции использовали 2-амино-6-метилбензотиазол (перекристаллизованный из метанола), ацетат никеля(II) тетрагидрат $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (аналитической чистоты), а также этанол, метанол (коммерческой чистоты) и ДМСО в качестве растворителей. 2-Амино-6-метилбензотиазол (ТСІ, Япония; температура плавления 136–141 °С) перед использованием был перекристаллизован из метанольного раствора. Кристаллы соединения были получены методом медленного испарения насыщенного метанольного раствора. Через несколько дней образовались кристаллы подходящего размера, которые отделяли от маточного раствора и исследовали методом рентгеноструктурного анализа; температура плавления составила 134–136 °С. При синтезе $[\text{Ni}(\text{АМВТ})_2(\text{OAc})_2]$ лиганд АМВТ (0,50 г, 3,05 ммоль) растворяли в 30 мл этанола. Ацетат никеля(II) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,38 г, 1,52 ммоль) растворяли отдельно в этаноле. Растворы смешивали (мольное соотношение лиганд:металл = 2:1) и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего оставляли в испарительном шкафу. В течение 10 дней постепенно образовывался зелёный микрокристаллический продукт. Осадок фильтровали, промывали холодным этанолом, растворяли в минимальном количестве метанола и оставляли для медленного испарения. Через несколько дней получали зелёный кристаллический материал, пригодный для анализа. Выход (оценочный): 65–75% (типично для ацетатных комплексов Ni(II)). Цвет соответствует зелёным или голубовато-зелёным оттенкам комплексов Ni(II) с N- и O-донорными лигандами, описанным в литературе [4,5].

Результаты и обсуждение. Реакция 2-амино-6-метилбензотиазола (АМВТ) с ацетатом никеля(II) в этаноле приводит к образованию зелёного кристаллического продукта, что характерно для октаэдрических комплексов Ni(II), содержащих как N-, так и O-донорные лиганды. Полученное соединение устойчиво на воздухе и хорошо растворимо в полярных

апротонных растворителях, таких как метанол, DMF и DMSO, что типично для комплексов Ni(II) с гетероароматическими лигандами.

Использованное мольное соотношение лиганд:металл 2:1 способствует образованию бис-лигандного комплекса состава $[\text{Ni}(\text{AMBT})_2(\text{OAc})_2]$. Образец исследовали в 5% растворе DMSO- d_6 в ЯМР-трубке диаметром 5 мм. ИК-спектры соединений регистрировали на приборе SHIMADZU FTIR Model 8400 в диапазоне 4000–400 cm^{-1} с использованием метода ATR.

Полученные данные согласуются с известной реакционной способностью ацетата никеля(II) по отношению к N-гетероциклическим лигандам и аналогичны поведению структурно близких комплексов Cu(II) и Co(II) с производными бензотиазола [6]. 2-Амино-6-метилбензотиазол содержит три потенциальных донорных центра: эндоциклический атом азота (N3), экзоциклическую аминогруппу ($-\text{NH}_2$) и атом серы тиазольного цикла (S1). Многочисленные кристаллографические исследования показывают, что AMBT и его аналоги преимущественно координируются через эндоциклический атом азота, поскольку он обладает наибольшей электронной плотностью и наиболее выгодной геометрией для связывания с металлом.

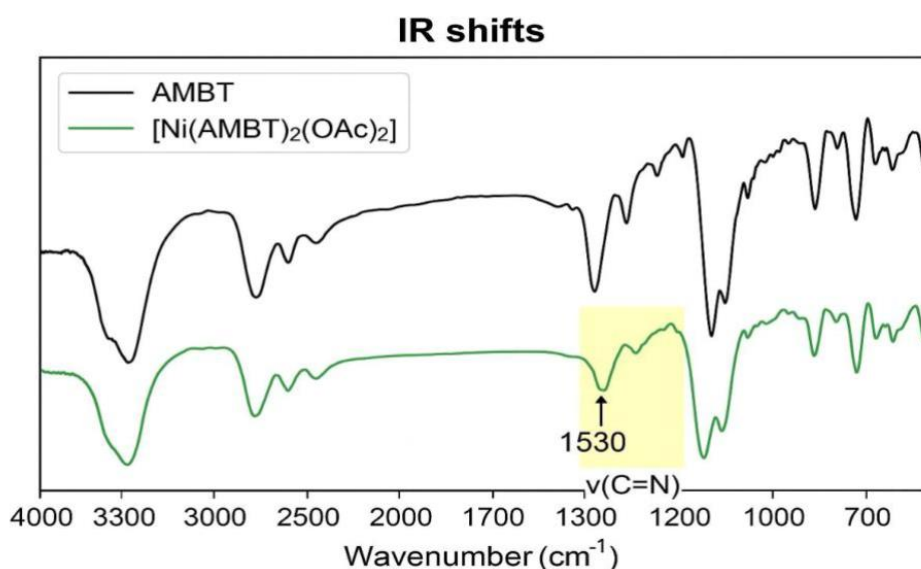


Рисунок 1. Сравнение ИК-спектров свободного лиганда AMBT (чёрная линия) и его комплекса никеля(II) $[\text{Ni}(\text{AMBT})_2(\text{OAc})_2]$ (зелёная линия), демонстрирующее характерное смещение полосы валентных колебаний связи C=N после комплексообразования.

Экзоциклическая аминогруппа редко участвует в координации из-за её участия в водородных связях и меньшей основности, тогда как координация через атом серы требует более сильного сродства металл–серы (например, для Ag(I) или Au(I)). В рассматриваемом комплексе Ni(II) наблюдаемые смещения в ИК-спектрах (см. ниже) указывают на координацию исключительно через эндоциклический атом азота, что согласуется с ранее описанными комплексами АМВТ с Cu(II), Zn(II), Ag(I) и Co(II). Такая селективная N-координация приводит к формированию устойчивой шестикоординационной среды вокруг центра Ni(II).

ИК-спектры чётко подтверждают изменения, происходящие в процессе координации лиганда АМВТ и комплекса $[\text{Ni}(\text{АМВТ})_2(\text{OAc})_2]$ (рисунок 1). Полоса валентных колебаний связи C=N, наблюдаемая у свободного лиганда, располагается в области около 1535 см^{-1} , что отражает электронную плотность на эндоциклическом атоме азота бензотиазольного кольца. После образования комплекса эта полоса смещается в область $1538\text{--}1542 \text{ см}^{-1}$. Смещение в сторону больших частот (синий сдвиг) надёжно подтверждает координацию эндоциклического атома азота с ионом Ni(II). Это полностью согласуется с координационными свойствами, описанными в литературе для комплексов Ni(II) с производными бензотиазола.

В спектре комплекса отчётливо наблюдаются интенсивные полосы, принадлежащие карбоксилатной группе, в области $1555\text{--}1565 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$) и $1390\text{--}1410 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$). Разность $\Delta\nu \approx 150\text{--}170 \text{ см}^{-1}$ между этими полосами указывает на бидентатный характер координации ацетатных групп. Такое значение $\Delta\nu$ является типичным для ацетатных комплексов Ni(II) и надёжно подтверждает O,O-бидентатное связывание.

Широкие полосы валентных колебаний, относящиеся к группе NH₂ в области $3300\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$, не демонстрируют существенных изменений по сравнению со свободным лигандом, что свидетельствует о неучастии аминогруппы в координации и её участии только в образовании водородных связей.

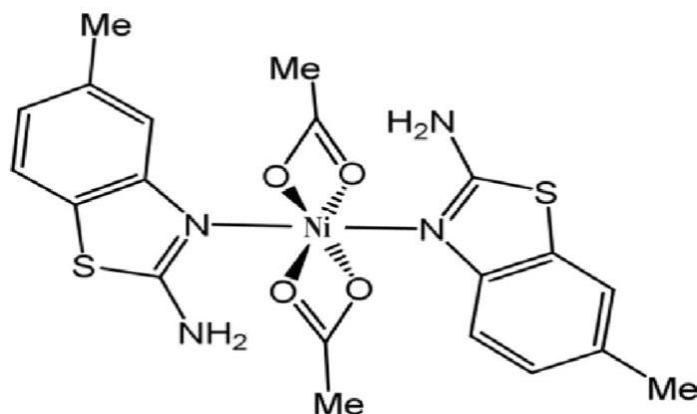


Рисунок 2. Энантиомерные формы лиганда и его комплекса никеля(II).

В целом результаты ИК-спектроскопии показывают, что лиганд АМВТ координируется монодентатно исключительно через эндоциклический атом азота, тогда как ацетат координируется бидентатно к иону Ni(II), что приводит к образованию октаэдрического комплекса $[\text{Ni}(\text{АМВТ})_2(\text{ОАс})_2]$ [7]. Как отмечалось ранее, соединение 1 является коммерчески доступным, однако детальный анализ литературы показывает, что его рентгеноструктурное исследование ранее не было описано. Оно кристаллизуется в орторомбической кристаллической системе с пространственной группой $Pbcn$. Длины связей и валентные углы приведены в подписи к рисунку 1. Длины связей указывают на то, что связи S–C являются одинарными и несколько различаются между собой (1,734 и 1,749 Å). В тиазольном кольце электронная пара, участвующая в π -связывании, локализована между атомами N2–C1 (длина связи 1,301 Å), в отличие от связи N2–C3 (1,391 Å). В целом структура бициклической молекулы является почти планарной. Тиазольный фрагмент молекулы характеризуется острым углом C2–S1–C1, равным 88,78°, тогда как остальные валентные углы находятся в диапазоне 109,51–116,29°. Атом C1 находится в состоянии sp^2 -гибридизации, и сумма всех углов вокруг него составляет точно 360° (123,0°, 116,29° и 120,67°). Помимо других ближних взаимодействий, водородные связи играют важную роль в формировании связей между двумя молекулами, приводя к образованию димерной структуры.

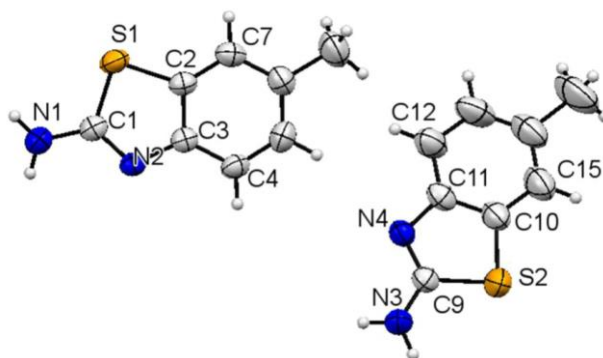


Рисунок 3. Молекулярная структура соединения 1 с частичной схемой нумерации атомов; атомы водорода также показаны; тепловые эллипсоиды изображены с уровнем вероятности 50%.

Лиганды 2-амино-6-метилбензотиазола занимают транс-положение относительно иона металла. Для минимизации отталкивающих взаимодействий два лиганда ориентированы таким образом, что объёмные бензольные фрагменты направлены в противоположные стороны друг относительно друга.

Ранее нами уже были описаны комплексы лигандов сопоставимого размера (например, тетрагидроиндазольного типа) с различными металлами, содержащими группы $M-X$, где $X =$ галоген, CH_3COO^- . В присутствии ацетат-аниона по сравнению с галогенидами никель(II) образует тетраэдрический комплекс, в отличие от комплекса 2, в котором формируется шестикоординированное соединение.

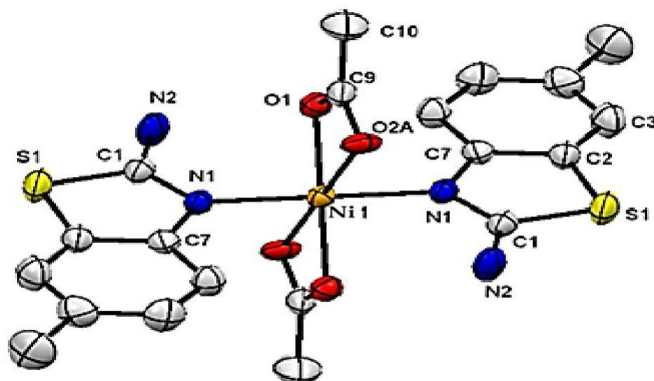


Рисунок 4. Молекулярная структура комплекса 2; выбранная схема нумерации атомов; тепловые эллипсоиды.

Атом O1, тогда как O2A электростатически связан с ионом металла. Расстояние между Cu1 и N1 (для обоих лигандов) одинаково и составляет

2,0239 Å. Угол N1–Cu1–N1 = 180,0° указывает на то, что два лиганда 2-амино-6-метилбензотиазола расположены строго напротив друг друга, как отмечалось выше. Молекула содержит ожидаемый острый угол O1–Cu1–O2A 59,97° и относительно более широкий угол O1–Cu1–O2A 120,03°. Сравнение свободного лиганда (1) и координированного лиганда в комплексе 2 показывает, что после координации электронная плотность на атоме N1 уменьшается, при этом наблюдается укорочение связи C=N (1,391 Å в свободном лиганде и 1,315 Å в комплексе).

Укорочение данной связи влияет на связь C–NH₂, и перенос электронной плотности в сторону тиазольного кольца подтверждается уменьшением длины связи C–NH₂: 1,359 Å (свободный лиганд) и 1,324 Å (координированный лиганд). Направленный электронный перенос в молекуле после координации делает группу NH₂ более доступной для образования водородных связей (как внутримолекулярных — 2,925 Å, так и межмолекулярных — 2,802 Å). В целом структурные данные комплекса 2 хорошо согласуются с ранее опубликованными данными для структурно близких соединений.

Заключение. 2-Амино-6-метилбензотиазол (соединение 1) был успешно применён в координационной химии Cu(II) и Ag(I). Лиганд способен координироваться к иону металла через эндоциклический атом азота, а не через другие возможные координационные центры (NH₂ и S), присутствующие в той же молекуле. Медь образует шестикоординированный октаэдрический комплекс, тогда как серебро даёт ожидаемую двухкоординированную структуру с искажённой линейной геометрией. Лиганд и соответствующие комплексы проявляют умеренную активность, которая не имеет явного коммерческого значения. Результаты показывают, что эффективность лиганда может быть повышена за счёт комплексообразования с ионом металла. Данная тенденция наблюдается для антибактериальной, противогрибковой, антиоксидантной активности и ингибирования ферментов.

References

1. Karatepe M., Karataş F. Antioxidant, pro-oxidant effect of the thiosemicarbazone derivative Schiff base (4-(1-phenylmethylcyclobutane-3-yl)-2-(2-hydroxybenzylidenehydrazino) thiazole) and its metal complexes on rats // *Cell Biochemistry and Function*. – 2006. – Vol. 24. – P. 547–554.
2. Xu H., Yu K., Su Z., Zhou B., Wang C., Wang C., Zhou B. A 3D K–Cu heterometal–organic coordination polymer with luminescent properties constructed from two kinds of Cu-cyanide complex units and binuclear K oxo-cluster // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2016. – Vol. 56. – P. 54–58.
3. Coluccia M., Nassi A., Loseto F., Boccarelli A., Mariggio M.A., Giordano D., Intini F.P., Caputo P., Natile G. A platinum complex showing higher antitumor activity than the cis congeners // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 1993. – Vol. 36. – P. 510–512.
4. Orbell J.D., Marzilli L.G., Kistenmacher T.J. Preparation, ¹H NMR spectrum and structure of cis-diamminebis(1-methylcytosine)platinum(II) nitrate–1-methylcytosine. Cis steric effects in pyrimidine ring-bound di-bis(nucleic acid base)platinum(II) compounds // *Journal of the American Chemical Society*. – 1981. – Vol. 103. – P. 5126–5133.
5. Wächter E., Zamora A., Heidary D.K., Ruiz J., Glazer E.C. Geometry matters: inverse cytotoxic relationship for cis/trans-Ru(II) polypyridyl complexes from cis/trans-[PtCl₂(NH₃)₂] // *Chemical Communications*. – 2016. – Vol. 52. – P. 10121–10124.
6. Sullivan B.P., Calvert J.M., Meyer T.J. Cis–trans isomerism in (trpy)(PPh₃)RuCl₂. Comparisons between the chemical and physical properties of cis–trans isomeric pairs // *Inorganic Chemistry*. – 1980. – Vol. 19. – P. 1404–1407.
7. Erwin B., Omoshile C. Hydrogen isotope exchange in Pt(II)-thiazole complexes // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. – 1995. – P. 1333–1338.