

УДК 541.49+547.551.42

Н. О. ДІДЕНКО, А. П. РАНСЬКИЙ, О. В. ШТЕМЕНКО, Л. О. СОКОЛОВА

**ХІМІЯ ТІОАМІДІВ. ПОВІДОМЛЕННЯ XIII\*. ПРЯМИЙ СИНТЕЗ  
ТРИС[2-(N,N-ДИМЕТИЛТІОКАРБАМОЇЛ)БЕНЗІМІДАЗОЛЯТО-1]КОБАЛЬТУ(III)**

Вінницький національний медичний університет ім. М.І. Пирогова  
Вінницький національний технічний університет  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Досліджено прямий синтез *трис*[2-(N,N-диметилтіокарбамоїл)бензімідазолято-1]кобальту(III), виходячи із вихідного металевого кобальту, бензімідазол-2-(N,N-диметил)карботіоаміду в безводному середовищі ізопропілового спирту та оцтової кислоти. Утворення комплексу  $CoL_3$  підтверджено зустрічним синтезом і рентгеноструктурним аналізом.

Раніше нами були синтезовані комплексні сполуки кобальту(II) [1–3] та кобальту(III) [4] з похідними тіоамідних лігандів різної будови. На сьогодні комплексні сполуки кобальту(II) та ко-

бальту(III) подібної будови активно досліджуються як біокомплекси із заданою специфічною активністю [5], а також як протизносні і антифрикційні присадні матеріали до індустріальних олів і мас-

Примітка: Повідомлення XII надано в роботі [16]

© Н.О. Діденко, А.П. Ранський, О.В. Штеменко, Л.О. Соколова, 2012

тильних композицій [6,7]. В продовження цих робіт, з метою спрощення їх синтезу [8], нами був досліджений прямий синтез комплексних сполук кобальту(III) з тіоамідними лігандами, виходячи із вихідного металевого кобальту та бензімідазол-2-(N,N-диметил)карботіоаміду в середовищі безводних ізопропілового спирту та оцтової кислоти.

#### Експериментальна частина

Вихідний N,N-диметиламід бензімідазол-2-тіокарбоненої кислоти синтезували за методикою [9]. ІЧ-спектри синтезованого комплексу  $\text{CoL}_3$  реєстрували на спектрометрі «Srescord IR-75» в діапазоні  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  в таблетках з КВг. Віднесення частот максимумів поглинання в ІЧ-спектрах здійснювали на основі робіт [2,10]. Рентгеноструктурний аналіз  $\text{CoL}_3$  отримано на автоматичному чотирикružному дифрактометрі КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) з  $\chi$ -геометрією методом  $\omega/2\theta$  скануванням на монохроматизованому  $\text{MoK}_\alpha$ -випромінюванні ( $2\theta \leq 50^\circ$ ). Всього виміряно 5945 незалежних рефлексів. Поправлення на поглинання не вводили ( $\mu = 1,001\text{ мм}^{-1}$ ).

*Синтез трис[2-(N,N-диметилтіокарбамоїл)бензімідазолято-1]кобальту(III)*

Метод А. До розчину 12,3 г (60,0 ммоль) бензімідазол-2-(N,N-диметил)карботіоаміду в 60 мл безводного і- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  добавляли 1,18 г (20,0 ммоль) порошкового кобальту, а потім 28,6 мл (0,50 ммоль) безводної оцтової кислоти. Реакційну масу нагрівали до кипіння ( $\geq 82^\circ\text{C}$ ) та перемішували протягом 7 год. При цьому спостерігали повне розчинення металевого кобальту та утворення фіолетового осаду, який після охолодження реакційної маси відфільтровували, промивали холодним безводним і- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  ( $5 \times 10\text{ мл}$ ) і висушували на повітрі. Вихід 9,94 г (74%).  $T_{\text{пл}} = 276\text{--}278^\circ\text{C}$ . ІЧ-спектри,  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu$ : 1540, 1460 (C=N); 1260, 950, 810 (C-N+C=S); 705 (C=S+C-N). Віднесення частот максимумів поглинання в ІЧ-спектрі проводили на основі робіт [10,11].

Метод Б. До розчину 10,3 г (50,0 ммоль) N,N-диметиламід бензімідазол-2-тіокарбоненої кислоти в 150 мл безводного  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляли при перемішуванні розчин 5,40 г (17,0 ммоль)  $\text{Co}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 40 мл безводного  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Реакційну масу бордового кольору залишали при кімнатній температурі на 24 год. Кристали чорно-фіолетового кольору, що утворилися, відфільтровували, промивали невеликою кількістю спирту та висушували на повітрі. Вихід 9,25 г

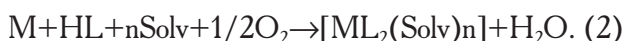
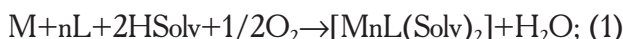
(81%).

Метод В. До розчину  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_3$ , приготовленого безпосередньо перед головним синтезом змішуванням 1,65 г (15,0 ммоль)  $\text{Co}(\text{OH})_3$  з 13,0 мл 69% хлорною кислотою в 35,0 мл безводного  $\text{CH}_3\text{OH}$ , при нагріванні і перемішуванні прибавляли розчин 9,20 г (45,0 ммоль) N,N-диметиламід бензімідазол-2-тіокарбоненої кислоти і 6,0 г (0,15 ммоль)  $\text{NaOH}$  в 500 мл того ж розчинника. Реакційну масу кип'ятили із зворотним холодильником протягом 30 хв, потім повільно упарювали на водяній бані при слабкому кипінні реакційної маси протягом 2,5 год. Осад фіолетового кольору відфільтровували, ретельно промивали метанолом та висушували на повітрі. Вихід 8,77 г (87%).

#### Результати та їх обговорення

Прямий та зустрічний синтез комплексу кобальту(III) проводили за загальною схемою 1.

При цьому окиснення металевого кобальту проходить стадійно з використанням кисню повітря як окисника (метод А і Б), тоді як у випадку методу В вихідний перхлорат кобальту  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_3$  уже мав ступінь окиснення комплексу  $\text{CoL}_3$ . Ключовим питанням при цьому є (схема 2) депротонування (дегідрогенізація) N,N-диметиламід бензімідазол-2-тіокарбоненої кислоти з утворенням метал-хелатного циклу в кінцевому кобальтовому комплексі. Прямий синтез комплексів кобальту(II) в подібних системах, що мають активний атом Гідрогену, був предметом детальних досліджень низки робіт [11–13]:



При цьому, як видно із наведених рівнянь (1) та (2), джерелом Гідрогену, що взаємодіє із відновленим Оксигеном повітря та утворює кінцеву молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ , може бути як розчинник (HSolv), так і сам ліганд (HL). У випадку прямого синтезу комплексу  $\text{CoL}_3$  (метод А) слабка оцтова кислота виконує роль каталізатора та індиферентного розчинника, на фоні якої N,N-диметиламід бензімідазол-2-тіокарбоненої кислоти протонується (N-H кислота) з утворенням метал-хелату  $\text{CoL}_3$ .

Цікаво відмітити, що у випадку одноелектронного переходу  $\text{Co}^{2+} \xrightarrow{-e} \text{Co}^{3+}$  (метод Б) як каталізатор, що прискорює протонування ліганду

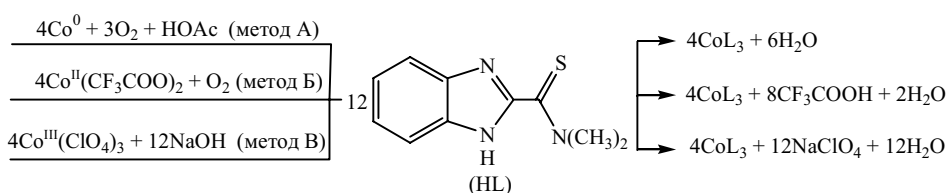


Схема 1

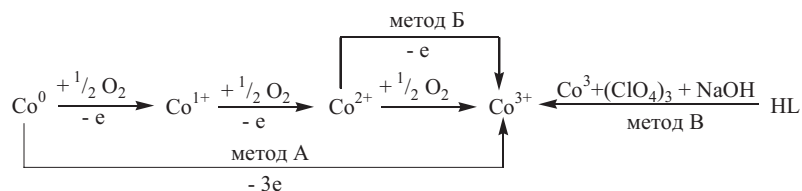
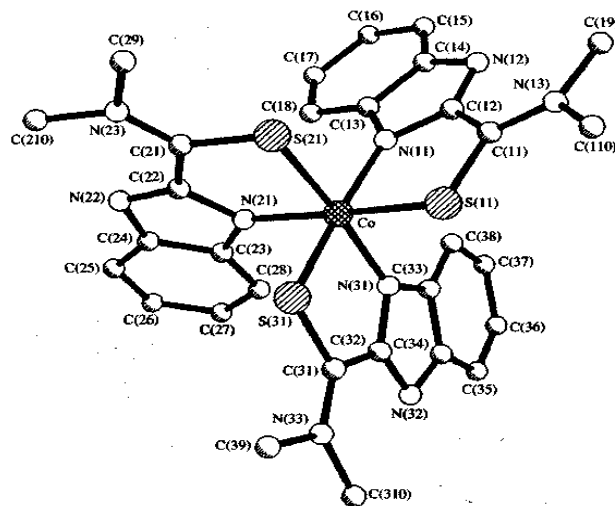


Схема 2

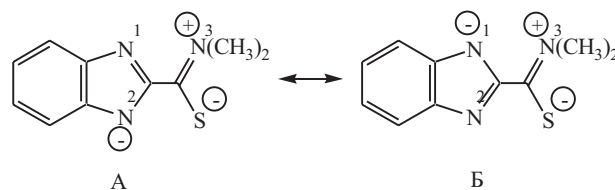
HL  $\rightleftharpoons$  H<sup>+</sup> + L<sup>-</sup> виконує кислотний залишок сильної трифлуороцтової кислоти [14]: CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  CF<sub>3</sub>COOH. В останньому випадку (метод В) депротонування ліганду HL забезпечується великим надлишком луку в безводному спиртовому розчині (табл. 1). Узагальнюючи наведені в табл. 1 умови виконання прямого та зустрічного синтезів комплексної сполуки CoL<sub>3</sub>, можна констатувати, що в неводних розчинах відбувається суттєва зміна кислотно-основних властивостей органічних лігандів [15], а депротонування (дегідрогенізація) дослідженого ліганду забезпечується значним надлишком індиферентної слабкої кислоти (НОАс, метод А), сильного луку (NaOH, метод В) або тривалим витриманням реакційної маси в нейтральному середовищі ( $\approx$ 24 год, метод Б).

Склад та будову синтезованого комплексу CoL<sub>3</sub> доводили елементним аналізом (табл. 2), ІЧ-спектроскопією та рентгеноструктурним аналізом (РСА), отриманим одним із нас раніше в роботі [4].

До складу синтезованого комплексу CoL<sub>3</sub> входить біполярно заряджений аніон (L<sup>-</sup>) з, очевидно, делокалізованою електронною густиною на координуючих атомах Нітрогену та Сульфуру дослідженого органічного ліганду:



Загальний вигляд комплексу CoL<sub>3</sub> [4]



Стійкість такого біполярного аніона та його наступне комплексоутворення хелату кобальту(III)

Таблиця 1

Умови виконання прямого та зустрічного синтезів комплексної сполуки CoL<sub>3</sub>

Метод	Вихідні сполуки		Умови виконання реакції			Стехіометричне співвідношення реагентів	Вихід, %	T <sub>пл</sub> , °C
	кобальт	розчинник	t <sup>0</sup> , C	τ, год	pH середовище			
А	Co <sup>0</sup>	i-CH <sub>3</sub> OH+ +НОАс б/в	>82, кипіння	7,0	слабокисле	$\frac{\nu(\text{HL})}{\nu(\text{Co}^0)} = 3; \frac{\nu(\text{НОАс})}{\nu(\text{Co}^0)} = 25$	74	276–278
Б	Co <sup>II</sup>	б/в CH <sub>3</sub> OH	20±2	24,0	нейтральне	$\frac{\nu(\text{HL})}{\nu(\text{Co}^{2+})} = 3$	81	290–292
В	Co <sup>III</sup>	б/в CH <sub>3</sub> OH	кипіння реакційної маси	0,5+2,5 упарювання	NaOH сильно- лужне	$\frac{\nu(\text{HL})}{\nu(\text{Co}^{3+})} = 3; \frac{\nu(\text{NaOH})}{\nu(\text{HL})} = 10$	87	274–276

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики комплексу CoL<sub>3</sub>, отриманого методами А, Б, В

Метод	Колір сполуки	T <sub>пл</sub> , °C	Молекулярна маса	Знайдено		Брутто-формула	Вирахувано	
				N	Co		N	Co
А	фіолетовий	276–278	671,74	18,67	8,47	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> N <sub>9</sub> S <sub>3</sub> Co	18,76	8,78
Б	фіолетово-чорний	290–292	671,74	18,29	8,26	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> N <sub>9</sub> S <sub>3</sub> Co	18,76	8,78
В	фіолетовий	274–276	671,74	18,35	8,53	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> N <sub>9</sub> S <sub>3</sub> Co	18,76	8,78

можна пояснити існуванням мезомерних структур А і Б з локалізацією електронів на координуючих N,S-атомах. Такий розподіл електронної густини підтверджується і даними РСА (рисунок). Так, досліджений комплекс має сильно вкорочений зв'язок C(1)–N(3), який явно носить характер подвійного зв'язку, тому, на атомі Нітрогену N(3) повинен бути локалізований позитивний заряд близький до одиниці, як це було засвідчено в роботі [4].

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ранський А.П.* Координаційні сполуки деяких 3d-металлів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами: Дис...докт. хім. наук: 02.00.01. – Дніпропетровськ, 2003. – 327 с.
2. *Ранський А.П.* Координаційні сполуки солей кобальту(II) з N-арилтіохінальдінами // *Вопр. хімії та хім. технології.* – 1998. – № 2. – С.16-19.
3. *Ранський А.П., Діденко Н.О., Євсєєва М.В.* Координаційні сполуки кобальту(II) з гетероциклічними тіоамідами // *Неорганічна хімія: Тези доп. XVIII Укр. конф.* – Харків. – 2011. – С.114.
4. *Панасюк А.Г., Алиев З.Г., Ранський А.П.* Синтез та кристалічна структура трис [2-(N,N-диметилтіокарбамоіл)бензимидазол-1] – кобальту(III) // *Координ. хімія.* – 2006. – Т.32. – № 4. – С.278-281.
5. *Акбаров А.Б., Харитонов Ю.Я.* Некоторые аспекты направленного синтеза биоккомплексов с заданной специфической активностью // *Докл. АН СССР.* – 1990. – Т.310. – № 1. – С.103-106.
6. *Ранський А.П., Панасюк А.Г., Митрохин А.А.* Синтез медних комплексів алкіламідів бензимидазол-2-тіокарбонової та галогенсодержащих кислот та їх дослідження

як присадок до мастильних масел // *Вопр. хімії та хім. технології.* – 2006. – № 4. – С.36-41.

7. *Ранський А.П., Панасюк А.Г.* Аддукти N-алкіл-N-арилтіоамідів з галогенкарбоновими кислотами як присадки до промислових масел // *Вопр. хімії та хім. технології.* – 2005. – № 2. – С.139-141.

8. *Прямой синтез координационных соединений /* Ред. В.В. Скопенко. – К.: Вентури, – 1997. – 175 с.

9. *Панасюк А.Г., Ранський А.П.* Синтез N-алкіл-N-арилбензимидазол-2-карботіоамідів // *Вопр. хімії та хім. технології.* – 1999. – № 3. – С.15-17.

10. *Ранський А.П., Бовыкин Б.А., Коляда В.И.* Комплексообразование меди(II), кобальта (II) и никеля(II) с N-арилтіобензамидами // *Координ. хімія.* – 1993. – Т.19. – № 3. – С.232-234.

11. *Курсаков С.Н., Ивлева И.Н., Лаврентьев И.П., Хидекель М.Л.* Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Сообщение 3. Прямой синтез хелатных комплексов металлов IA и VIII групп // *Изв. АН СССР. Сер. Химическая.* – 1977. – № 8. – С.1708-1711.

12. *Коззєй В.Н.* Синтез та дослідження деяких сумішних комплексів кобальту(II) та нікелю(II) // *Укр. хім. журн.* – 1979. – Т.45. – № 2. – С.113-115.

13. *Скопенко В.В., Коззєй В.Н.* Взаємодія кобальту та нікелю з азотсодержащими основами в уксусній кислоті // *Укр. хім. журн.* – 1980. – Т.46. – № 1. – С.3-4.

14. *Альберт А., Серисент Е.* Константи іонізації кислот та основаній. – М.-Л.: Хімія, 1964. – 178 с.

15. *Денеш И.* Титрування в неводних середовищах. – М.: Мир, 1971. – 416 с.

16. *Хімія тіоамідів.* Сообщение XII. Реакции гетероциклизации незамещенных тіоамідів / *Ранський А.П., Панасюк А.Г., Маркова И.В., Безверхий Н.П., Шєбитченко Л.Н.* // *Вопр. хімії та хім. технології.* – 2008. – № 5. – С.9-17.

Надійшла до редакції 17.04.2012