

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-тіокарбонової кислоти синтезували за методикою [9]. ІЧ-спектри синтезованого комплексу 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 CoL_3 отримано на автоматичному чотирикružному дифрактометрі КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) з χ -геометрією методом $\omega/2\theta$ скануванням на монохроматизованому MoK_α -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)бензімідазоліато-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 моль) порошкового кобальту, а потім 28,6 мл (0,50 моль) 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, см^{-1} , ν : 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-тіокарбонової кислоти в 150 мл безводного CH_3OH 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 CH_3OH . 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

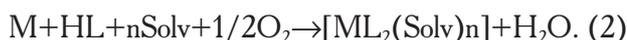
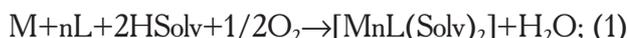
(81%).

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 CH_3OH , при нагріванні і перемішуванні прибавляли розчин 9,20 г (45,0 ммоль) N,N-диметиламід бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти і 6,0 г (0,15 моль) 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 CoL_3 . Ключовим питанням при цьому є (схема 2) депротонування (дегідрогенізація) N,N-диметиламід бензімідазол-2-тіокарбонової 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 H_2O , може бути як розчинник (HSolv), так і сам ліганд (HL). У випадку прямого синтезу комплексу CoL_3 (метод А) слабка оцтова кислота виконує роль каталізатора та індиферентного розчинника, на фоні якої N,N-диметиламід бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти протонується (N-H кислота) з утворенням метал-хелату 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

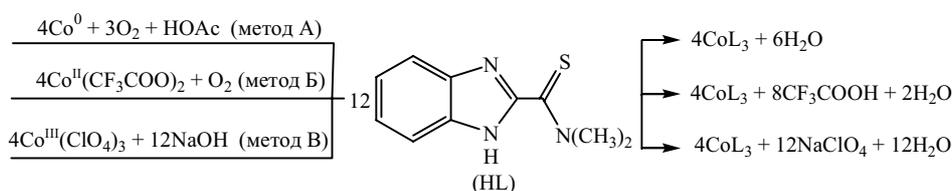


Схема 1

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 смазочних 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-арилтіобензамідами // *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 змішаних комплексів кобальту(II) та нікеля(II) // *Укр. хім. журн.* – 1979. – Т.45. – № 2. – С.113-115.

13. *Скопенко В.В., Коззєй В.Н.* Взаємодія кобальту та нікеля 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