

## УДК 541.49

Ранський А. П., Євсєєва М. В., Діденко Н. О. (Вінниця, Україна)

**КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ СО(II) НА ОСНОВІ ТІОАМІДНИХ ЛІГАНДІВ**

Інтенсивний розвиток хімії координаційних сполук, як самостійної науки, визначається, головним чином, направленим синтезом комплексних сполук з початково вказаними властивостями: високо стереоселективними каталітичними властивостями в органічному синтезі, біологічними, фізико-механічними та спеціальними експлуатаційними властивостями в окремих галузях.

Хімія координаційних сполук Co(1+), Co(2+) і Co(3+) надзвичайно різноманітна як за ступенем окиснення центрального іона, лігандним оточенням, типом координаційного центра [CoS<sub>4</sub>], [CoN<sub>4</sub>], [CoN<sub>4</sub>S<sub>2</sub>], [CoS<sub>2</sub>N<sub>2</sub>], так і за можливим практичним використанням синтезованих координаційних сполук.

Так, в роботі [1] синтезовані та визначені константи нестійкості комплексів Co(3+) з тіосемикарбазоном піридин-2-карбальдегіда загальної формули [CoL<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. Синтезовані та досліджені також комплекси Co(2+) октаедричної будови з тридентатними основами Шиффа, які отримують із бензімідазол-2-карбоксальдегіда і тіосемикарбазида [2]. Серед інших комплексних сполук Co(2+)/Co(3+) відміченого раніше координаційного вузла, слід відзначити багаточисельні гетероциклічні N-, S-вмісні органічні ліганди: 2-феніл-2-імідазол [3]; 2-(тіометил-2-бензімідазол-ліл) бензімідазол [4]; 4-аміно-3-етил-5-меркапто-S-триазолі [5] та інші. Дещо окремо від зазначених органічних лігандів знаходяться N-(тіо)фосфорильовані тіосечовини та тіоаміди, як найбільш близькі до досліджених нами тіоамідів, комплексні сполуки кобальта яких описані в роботі [6].

Серед величезної кількості відзначених раніше комплексних сполук Co(2+)/Co(3+) вражає використання їх як каталітичних систем в багатьох органічних реакціях та технологічних процесах. При полімеризації етилену широко використовувались: біс(іміно)піридинові комплекси кобальту(II), як високоактивні гетерогенні каталізatori [7]; при отриманні лінійного або розгалуженого 1,4-цисполібутадієна, як каталізатор використовувався комплекс Co(2+) та Co(3+) із змішаними лігандами ацетилацетонатного та карбоксилатного складу [8]. Серед великої кількості органічних реакцій, що каталізуються комплексами кобальта, можна відмітити: селективне окиснення великих циклів циклоalkanів до кетонів в присутності комплексів кобальту(II) з N-гідроксисахаринами [9]; демеркаптанізації алкілксантогенатів під впливом тетрасульфотфалоцианіна кобальту(II) [10]; окиснення толуолу до толулової кислоти при дії каталізатора окиснення кобальту(2+) з N-арілгідроксамовою кислотою [11]; карбонілюванні бензилгалогенідів в умовах міжфазного переносу при дії каталітичних кількостей комплексів кобальту(II) [12].

Не менш вражаючим є велика кількість публікацій і досліджень, пов'язаних із біологічною активністю комплексних сполук Co(2+) і Co(3+). Кобальтові комплекси у біологічних системах беруть участь як каталізatori біологічних перетворень. При цьому можна відмітити дві головні тенденції комплексних сполук Co(2+) і Co(3+) стосовно біологічних систем:

- дослідження і використання їх як біологічно активних сполук, тобто потенційних лікарських препаратів;

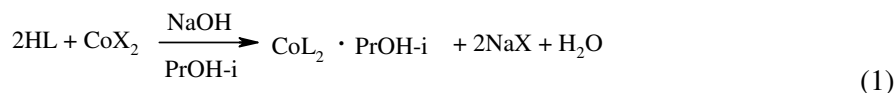
- дослідження і використання комплексних сполук кобальту, як модельних біологічних систем. Так, встановлено, що комплекси кобальту(2+) з 4-аміно-3-етил-5-меркапто-S-триазолом мають значну протигрибкову активність [13]; комплекси кобальту(2+) з просторово екранованими фенолами і амінофенолами є універсальними інгібіторами вільнорадикальних реакцій ферментації найважливіших біомолекул [14]; комплексні сполуки кобальту(2+) з амідопірином є потенційними анальгетиками [15]; як потенційно активні протипухлинні агенти досліджувались комплекси кобальту(3+) з тетрадентатними аліфатичними основами Шиффа, що мають в аксіальних положеннях сполуки ряду вітаміна PP або їх аналоги [16], а також натрієва сіль октакарбоксіфталоцианіна кобальту (препарат «Терафтал») [17].

Реакції комплексоутворення Co(2+)/Co(3+) ароматичних та гетероциклічних тіоамідів майже не досліджено. Вочевидь, це пов'язано з тим, що ароматичні та гетероциклічні тіоаміди до останнього часу були малодоступними сполуками, синтез яких, як правило, є багатостадійним, а кінцеві продукти реакції утворюються з малим виходом. Розроблені в роботі [18] технологічні методи синтезу (модифікована реакція Вільгеродта-Кіндлера в присутності сульфід-гідросульфідних

каталізаторів) дають можливість отримувати ароматичні, гетероциклічні та алкілгетероциклічні тіоаміди з добрим виходом.

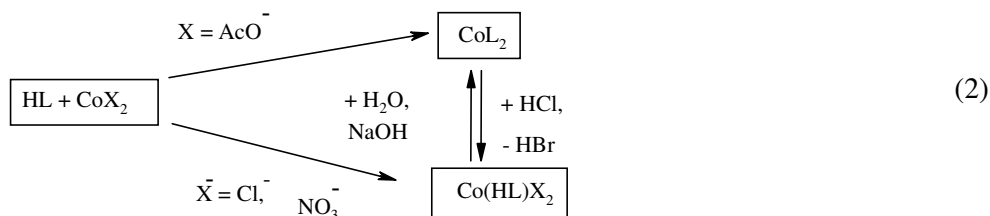
Синтез комплексних сполук  $\text{Co}(2+)/\text{Co}(3+)$  з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами проводили в органічних та водно-органічних розчинах, враховуючи специфічний сольволиз в катіон-аніонних системах та кислотність реакційного середовища.

Так, синтез депротонованої сполуки  $\text{Co}(2+)$  з ароматичними тіоамідами проводили при нагріванні реакційної суміші та інтенсивному перемішуванні її в водно-спиртовому середовищі з додаванням півторакратного надлишку луку [19]:



Склад утворених комплексних сполук не залежав від замісників R (2- $\text{CH}_3$ , 4- $\text{OCH}_3$ , 4- $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) у ароматичному ядрі ліганда HL і визначався кислотністю середовища ( $\text{pH} \approx 10 - 12$ ). Цікаво відмітити, що в даних умовах нами не отримані комплексні сполуки складу  $\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2$ , що можна пояснити нестабільністю саме такого комплексу, або можливістю окиснення кобальту(II) до кобальту(III) та утворенням складних полімерних систем.

Синтез комплексних сполук  $\text{Co}(2+)$  загальної формули  $[\text{CoL}_2]$  та  $\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2$  з використанням ариламідів піридин-2-тіокарбової кислоти проводили за загальною схемою [19, 20]:



Відповідно до схеми 2 та даних табл. 1 встановлено, що склад комплексів кобальту(2+) визначається кислотністю середовища та специфічним сольволизом реагуючих речовин [19, 21]. При цьому кислотність середовища задавалася додаванням солей кобальта  $\text{CoX}_2$  в безводному протонному (спирт) та апротонному (ацетон) середовищі.

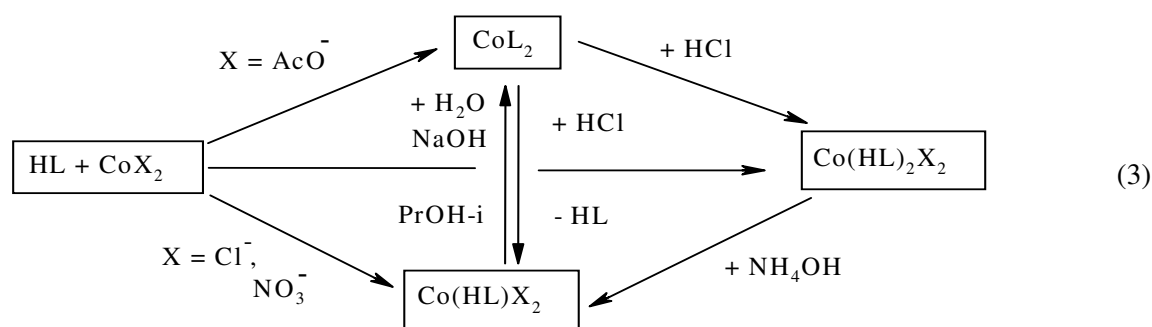
Комплекси загальної формули  $\text{CoL}_2 \cdot \text{PrOH-i}$  утворювались в нейтральному середовищі, яке створювали ацетати кобальту, тоді як комплексні сполуки загальної формули  $\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2$  – в слабкокислому середовищі, яке створювали хлориди і нітрати.

Таблиця 1

**Умови синтезу комплексних сполук загальної формули  $\text{CoL}_2$  і  $\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2$  з використанням ариламідів піридин-2-тіокарбової кислоти**

Комплекс	R	Сіль		Співвідношення $\text{HL}:\text{CoX}_2$	Розчинник	Середовище
		$\text{Co}^{2+}$	$\text{X}^-$			
$\text{CoL}_2 \cdot \text{PrOH-i}$	H	$\text{Co}^{2+}$	AcO	2:1	PrOH-i	нейтральне
$\text{CoL}_2 \cdot \text{PrOH-i}$	$\text{CH}_3$	$\text{Co}^{2+}$	AcO	2:1	PrOH-i	нейтральне
$\text{CoL}_2 \cdot \text{PrOH-i}$	$\text{OCH}_3$	$\text{Co}^{2+}$	AcO	2:1	PrOH-i	нейтральне
$\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2$	H	$\text{Co}^{2+}$	Cl	1:1	ацетон	слабокисле
$\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2$	H	$\text{Co}^{2+}$	$\text{NO}_3$	1:1	ацетон	слабокисле
$\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{Co}^{2+}$	Cl	1:1	ацетон	слабокисле
$\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2$	$\text{OCH}_3$	$\text{Co}^{2+}$	Cl	1:1	ацетон	слабокисле

Синтез комплексних сполук  $\text{Co}(2+)$  загальної формули  $[\text{CoL}_2]$ ,  $\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2$  та  $\text{Co}(\text{HL})_2\text{X}_2$  з використанням ариламідів хінолін-2-тіокарбової кислоти проводили за загальною схемою [22]:



Таблиця 2

**Умови синтезу комплексних сполук загальної формули  $\text{CoL}_2$ ,  $\text{Co(HL)X}_2$  і  $\text{Co(HL)}_2\text{X}_2$  з використанням ариламідів хінолін-2-тіокарбонової кислоти**

Комплекс	R	Сіль		Співвідношення HL:CoX <sub>2</sub>	Розчинник	Середовище
		Co <sup>2+</sup>	X <sup>-</sup>			
Co(HL)X <sub>2</sub>	H	Co <sup>2+</sup>	Cl	1:1	PrOH-i	слабокисле
Co(HL)X <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Co <sup>2+</sup>	Cl	1:1	PrOH-i	слабокисле
Co(HL)X <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Co <sup>2+</sup>	AcO	1:1	PrOH-i	слабокисле
Co(HL) <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	H	Co <sup>2+</sup>	Cl	2:1	CH <sub>3</sub> Cl: PrOH-i =3:1	слаболужне
Co(HL) <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Co <sup>2+</sup>	Cl	2:1	CH <sub>3</sub> Cl: PrOH=3:1	слаболужне
Co(HL) <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	Co <sup>2+</sup>	AcO	2:1	CH <sub>3</sub> Cl: PrOH=3:1	слаболужне
CoL <sub>2</sub> ·PrOH-i	H	Co <sup>2+</sup>	AcO	2:1	PrOH:H <sub>2</sub> O=9:1	лужне
CoL <sub>2</sub> ·PrOH-i	CH <sub>3</sub>	Co <sup>2+</sup>	AcO	2:1	PrOH: H <sub>2</sub> O=9:1	лужне

На основі аналізу даних, наведених в табл. 2 можна зробити висновок, що утворення комплексних сполук  $\text{CoL}_2$ ,  $\text{Co(HL)X}_2$  і  $\text{Co(HL)}_2\text{X}_2$ , як і у випадку із комплексами кобальту(II) з ариламидами піридин-2-тіокарбонової кислоти, визначається кислотністю середовища та наявністю специфічного сольволізу реагуючих речовин [20 – 22]. Слабокисле середовище задавали додаванням солей кобальту, аніони яких входять до складу сильних мінеральних кислот в безводному спиртовому середовищі. Слаболужне середовище задавали додаванням до безводного спиртового або хлороформ-спиртового середовища декількох крапель концентрованого розчину аміаку ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Лужне середовище задавали додаванням еквівалентної кількості лугу NaOH до водно-спиртової реакційної маси.

Склад синтезованих комплексних сполук кобальту встановлювали елементним аналізом на сірку, азот та кобальт, тоді як будову – спектральними методами (УФ- та ІЧ-спектроскопія). При цьому утворення комплексних сполук фіксували при порівнянні характеристичних коливань амідної (N–H) та тіоамідної груп –C(=S)–N– не координованих тіоамідів з їх аналогічними коливаннями уже в складі комплексних сполук. Синтезовані за вище наведеними методиками комплексні сполуки Co(2+) можна досліджувати як модельні біологічно активні об'єкти та використовувати як присадні матеріали до індустриальних мастил машинобудівної галузі.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Balaban A. Synthesis, physico-chemical characterization, and stability constants of metal complexes of pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone / A. Balaban, M. Sekerci, B. Erk // Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem. – 2003. – № 10. – С. 1775-1786.
- Parvathi N. Synthesis and characterization of metal complexes of tridentate Schiff base derived from benzimidazole-2-carboxaldehyde and thiosemicarbazide / N. Parvathi, K.L. Omprakash // Proc. Nat Acad Sci., India. A. – 2005. – № 2. – С. 105-110.
- Podunavac-Kuzmanovic Sanla O. Synthesis and physico-chemical characterization of zinc(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes with 2-phenyl-2-imidazoneline / Sanla O. Podunavac-Kuzmanovic, Ljiljana S. Vojinovic // Acta period.technol. Fac. Technol., Novi Sad. – 2003. – № 34. – С. 119-124.

4. Satyanarayana S. Syntethesis and spectral properties of the complexes of cobalt(II), nickel(II), zinc(II), and cadmium(II) with 2-(thiomethyl-2-benzimidazolyl) benzimidazole / S. Satyanarayana, K.R. Nagasundara // *Synth. and React. Inorg. And Meta-Org. Chem.* – 2004. – № 5. – С. 882-895.
5. Syntethis, spectral and antifungal studies of some iron(II,III) and cobalt(II) complexes of 4-amino-3-ethyl-5-mercapto-S-triazole / R.N. Sharma, Poonam Giri, Amrithesh Kumar [and other] // *J. Indian Chem. Soc.* – 2006. – № 11. – С. 1139-1141.
6. Состояние окисления кобальта в комплексных соединениях с N-(тио) фосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами по данным циклической вольтамперометрии / М.П. Кутырева, Н. А. Улахович, М. С. Старикова, А. Р. Мухаметзянова // *Электрохимия органических соединений: Тезисы докладов 16 Всероссийского совещания по электрохимии органических соединений «ЭХОС-2006»*, Новочеркасск, 2006. Новочеркасск: ТЕМП. – 2006. – С. 127-128.
7. Bis(imino)pyridine iron and cobalt complexes immobilized into interlayer space of fluorotetrasilicic mica: Highly active heterogeneous catalysts for polymerization of ethylene / Kurokawa Hideki, Matsuda Michico, Fujii Kenji [and other] // *Chem. Lett.* – 2007. – № 8. – С.1004-1005.
8. Santi Roberto, Sommazzi Anna, Ricci Giovani, Masi Francesko, Romano Anna Maria, Balducci Alessandro. Process for the preparation of linear or branched 1,4-cis polybutadiene. Заявка 1312622 ЕПВ, МПК С 08 F 136/06. ENI S. р. А. Polimeri Europa S. р. А.. N 02079623; Заявл. 06.11.2002; Оpubл. 21.05.2003. Англ. Ер.
9. New catalytic system for the selective aerobic oxidation of large ring cycloalkanes to ketones/ Bauchere Xavier, Arends Isabel W. C. E., Ellwood S., Sheldon Roger A. A // *Org. Process Res. And Dev.* – 2003. 7, N 3. – С. 426-428.
10. Tyapochkin E. M. Interactions of cobalt tetrasulfophtalocyanine with alkyl xanthogenates: evidence for hydrofobic effects in the Merox process / E. M. Tyapochkin, E.I. Kozliak // *J. Mol. Catal. A.* – 2003. – № 1 - 2. – С. 37-51.
11. Dioxygen affinities and catalytic oxidation perfomance of cobalt (II) complexes with N-aryl hydroxamic acid / Zhang Chun Chun, Zeng Wei, Li Jian Zhang, Qin Sheng Ying // *Chin. Chem. Lett.* – 2003. – № 6. – С. 627-630.
12. Intermediates of cobalt-catalysed PTC carbonylation of benzyl halides / Alper H., Bencze L.,Boese R. [and other] // *J. Mol. Catal. A.* – 2003. – № 3. – С. 204-205, 227-233.
13. Syntethis, spectral and antifungal studies of some iron(II,III) and cobalt(II) complexes of 4-amino-3-ethyl-5-mercapto-S-triazole / Sharma R.N., Giri Poonam, Kumar Amrithesh [and other] // *J. Indian Chem. Soc.* – 2006. – № 11. – С. 1139-1141.
14. Исследование взаимодействия ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) с производными пространственно экранированных фенолов и аминафенолов / Т. В. Ковальчук, Н. В. Логинова, Г. И. Полозов [и др]. – Кемерово : Кузбассвуиздат. – 2004. – С. 46-49.
15. Черкасова Т. Г. Комплексные соединения переходных металлов с амидопиприном как потенциальные лекарственные средства / Т. Г. Черкасова, Э. С. Татарина, О.В. Каткова // *Вестн. Рос. Акад. естеств. наук. Зап.-сиб.отд-ние.* – 2004. – № 6. – С.27-28.
16. Редокс-активные комплексы кобальта как перспективные противоопухолевые агенты / Осинский С. П., Левитин И. Я., Сиган А. Л [и др] // *Изв. АН. Сер. хим.. РАН.* – 2003. – № 12. – С. 2495.
17. Гиренко Е. Г. Изучение продуктов окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом в присутствии октакарбокситфаллоцианина кобальта / Е. Г. Гиренко, С. А. Борисенкова, О. Л. Каляя // 9 Международная конференция по химии порфиринов и их аналогов, Суздаль, 8-12 сент., 2003: Труды конференции. – 2003. – С. 315.
18. Ранский А. П. Реакция ареналяримининов и метилгетаренов с серой и ариламинами. Дисс... к.х.н. – специальность 02.00.03. – Днепропетровск, 1986. – 154 с.
19. Ранский А. П. Комплексообразование меди(II), кобальта(II) и никеля(II) с N-арилтиобенза-мидами / А. П. Ранский, Б. А. Бовыкин, В. И. Коляда // *Координационная химия.* – 1993, Т. 19. – № 3. – С. 232 – 234.
20. Kretajewics T. Pyridinemetall complexes / T. Kretajewics // *Heterocyclic Componuds.* – 1985. – V. 14, Part. 6A, 6B, 6C. – 2067 p.
21. Ранский А. П. Координационные соединения некоторых 3d- металлов с ароматическими и гетероциклическими тиоамидами. Дисс... д.х.н. – специальность 02.00.01. – Днепропетровск, 2003. – 285 с.
22. Ранский А. П. Комплексообразование солей кобальта(II) с N-арилтиохинальнинамидами / А. П. Ранский // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 1998. – № 2. – С.16 – 19.