



UDC 546.562+547.78+541.49

SYNTHESIS OF THIOAMIDE COMPLEX COMPOUNDS OF COPPER(II) AND STUDY OF THEIR MUTUAL TRANSFORMATIONS

Anatoliy P. Ranskiy¹, Olga A. Gordienko¹, Natalia O. Didenko², Taras S. Titov¹, Tetiana I. Sydoruk^{1*}¹Vinnitsia National Technical University, 95 Khmelnytske Road, Vinnitsia, 21021, Ukraine²National Pirogov Memorial Medical University, 56 Pirogov st., Vinnitsia, 21018, Ukraine

Received 22 January 2025; accepted 28 April 2025; available online 15 July 2025

Abstract

The paper presents improved methods of the synthesis of thioamides of various substitution $RC(=S)NHR'$ ($R = R' = \text{Alk, Ar, Het}$), which is the promising chelating ligands for complexation reaction with some 3d-metals. Coordination compounds of copper(II) of the composition $[Cu(HL)_2X_2]_2$, $[Cu(HL)X_2]_2$, $[CuL_2]_2$, containing neutral or deprotonated molecules of benzimidazole-2-N-(4-methoxyphenyl)carbothioamide (HL) and trichloroacetate anion (X^-) were synthesized. The dimer di(trichloroacetato)-[benzimidazole-2-N-(4-methoxyphenyl)carbothioamide] copper(II) was obtained by the interaction of thioamide (HL) with copper(II) trichloroacetate and trichloroacetic acid in an alcohol medium. The conditions for the transformation (temperature, time, solvent, pH) of one form of the coordination compound into another $[Cu(HL)X_2]_2 \leftrightarrow [CuL_2]_2 \leftrightarrow [Cu(HL)_2X_2]_2$ have been determined. The study showed that the synthesis of such coordination compounds in methanol or water-methanol solutions depends on the acid-base properties of the reaction medium. The composition and structure of the synthesized compounds during the above transformations were investigated by elemental analysis and IR spectroscopy. Thus, the possibility of targeted synthesis of functionally oriented coordination compounds $[Cu(HL)_2X_2]_2$, $[Cu(HL)X_2]_2$, $[CuL_2]_2$ by their mutual transformations has been established.

Keywords: thioamides; complexation reactions; heterocyclic thioamide ligands; stepwise hydrolysis; copper(II) complexes.

СИНТЕЗ ТІОАМІДНИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЗАЄМНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

Анатолій П. Ранський¹, Ольга А. Гордієнко¹, Наталя О. Діденко², Тарас С. Тітов¹,Тетяна І. Сидорук^{1*}¹Вінницький національний технічний університет, вул. Хмельницьке шосе, 95, Вінниця, 21021, Україна²Вінницький національний медичний університет ім. М. І. Пирогова, вул. Пирогова, 56, Вінниця 21018, Україна

Анотація

У роботі розглянуті удосконалені методи синтезу тіоамідів різного заміщення $RC(=S)NHR'$ ($R = R' = \text{Alk, Ar, Het}$), які є перспективними хелатуючими лігандами реакції комплексоутворення з деякими 3d-металами. Синтезовані координаційні сполуки купруму(II) складу $[Cu(HL)_2X_2]_2$, $[Cu(HL)X_2]_2$, $[CuL_2]_2$, що містять нейтральні або депротоновані молекули бензімідазол-2-N-(4-метоксифеніл)карботіоаміду (HL) і трихлорацетат-аніону (X^-). Димер ди(трихлорацетато)-[бензімідазол-2-N-(4-метоксифеніл)карботіоамід]купруму(II) $[Cu(HL)X_2]_2$ отриманий взаємодією тіоаміду HL з трихлорацетатом купруму(II) та трихлороцтовою кислотою в спиртовому середовищі. Визначені умови перетворення (температура, час, розчинник, pH) однієї форми координаційної сполуки в іншу: $[Cu(HL)X_2]_2 \leftrightarrow [CuL_2]_2 \leftrightarrow [Cu(HL)_2X_2]_2$. Показано, що синтез таких координаційних сполук у метанольних або водно-метанольних розчинах залежить від кислотно-основних властивостей реакційного середовища. Склад та будову синтезованих сполук у при означених перетвореннях досліджено елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією. Отже, встановлена можливість цілеспрямованого синтезу функціонально-орієнтованих координаційних сполук $[Cu(HL)_2X_2]_2$, $[Cu(HL)X_2]_2$, $[CuL_2]_2$ шляхом їх взаємних перетворень.

Ключові слова: тіоаміди; реакції комплексоутворення; гетероциклічні тіоамідні ліганди; ступеневий гідроліз; комплекси купруму(II).

*Corresponding author: e-mail: Tpanchenko@vntu.edu.ua

© 2025 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v33i2.321442

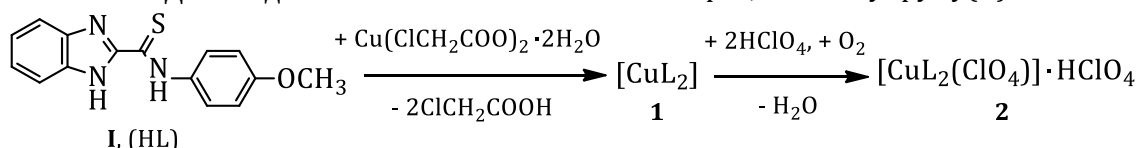
Вступ

Сучасна синтетична хімія тіоамідів [1–5] та їх координаційних сполук купруму(I) [6–8], купруму(II) [9–11] та купруму(III) [12] активно розвивається, про що свідчить велика кількість оригінальних робіт та вичерпних тематичних оглядів [13; 14]. Так, за останній час досліджено багато нових синтетичних методів отримання тіоамідів різного заміщення $RC(=S)NHR'$ (де $R = R' = \text{Alk}, \text{Ar}$), що робить їх доступними та перспективними лігандами в реакціях комплексоутворення з 3d-та 4f-металами [15–17]. Останні дані щодо синтезу таких тіоамідів стосувались дослідження, в першу чергу, трикомпонентних систем альдегідів, кетонів, амінів різного заміщення та елементної сірки в присутності каталізаторів або без них [3; 5]. Головними питаннями, що вирішувались, є можливість збереження важливих функціональних замісників у складі вихідних сполук, високий вихід кінцевих тіоамідів та екологічність процесу. Так, у роботі [18] досліджена трикомпонентна система синтезу похідних тіоамідів з використанням заміщених бензальдегідів, вторинних амінів, елементної сірки та β -циклодекстрину як активного каталізатора процесу. Реакція проходила в водному середовищі за температури 100 °C, протягом 30–90 хвилин; вихід сполук склав 80–96 %. Заміна води як розчинника на ДМСО дозволила вказаним

авторам без використання каталізатора отримати аналогічні тіоаміди за кімнатної температури ($\tau = 6\text{--}16$ год) або за температури 120 °C ($\tau = 0.5\text{--}3$ год) з виходом, відповідно, 80–94 або 77–93 % [19].

Подальші дослідження були пов'язані із залученням до реакції комплексоутворення тіоамідів загальної формули $\text{HetC}(=S)NHR$, що мали в своєму складі активний гетероциклічний фрагмент [9–12; 20; 21]. Так, у роботі [20] кип'ятінням реакційної суміші в етанолі протягом 4–6 годин синтезовані комплексні сполуки перехідних металів Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} і Zn^{2+} з 3-тіонікотиніламінодібензофураном. На основі спектральних (ІЧ, УФ, ЯМР, ЕПР), магнітних та термогравіметричних досліджень була встановлена геометрична структура отриманих комплексних сполук. Комплекси Fe^{2+} і Co^{2+} мали октаедричну геометрію, комплекси Ni^{2+} і Cu^{2+} – квадратно-плоску, а комплекси Zn^{2+} – тетраедричну. Встановлено також, що антимікробна активність всіх отриманих комплексів вища, ніж у вільного тіоамідного ліганду і змінюється у такій послідовності: $\text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} = \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

У роботі [12] (схема 1) досліджено синтез та проведено рентгеноструктурний аналіз гідроперхлорату {перхлорато-біс-[бензімідазол-2-N-(4-метоксифеніл)карботіоамідато]купруму(III) взаємодією тіоаміду I з монохлорацетатом купруму(II):

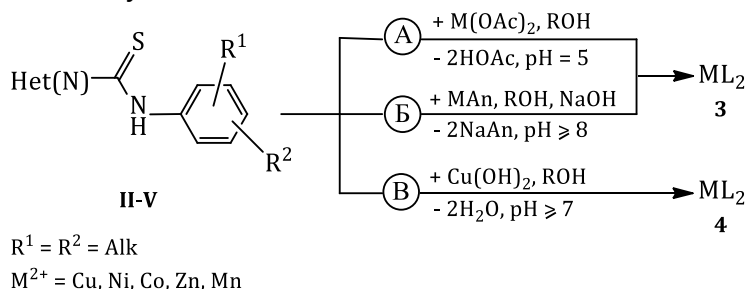


Scheme 1. Synthesis of {perchlorato-bis-[benzimidazole-2-N-(4-methoxyphenyl)carbothioamidato]copper(III)} hydropерchlorate

Схема 1. Синтез гідроперхлорату {перхлорато-біс-[бензімідазол-2-N-(4-метоксифеніл)карботіоамідато]купруму(III)}

Кип'ятіння проміжних хелатів **1** у безводному середовищі ($\text{EtOH} + \text{MeOH} + \text{HClO}_4$) та в присутності кисню повітря приводить до утворення комплексних сполук **2**.

Дослідження комплексів перехідних 3d-металів з гетероциклічними тіоамідами **II-V** проведено в роботах [9; 22] (схема 2).

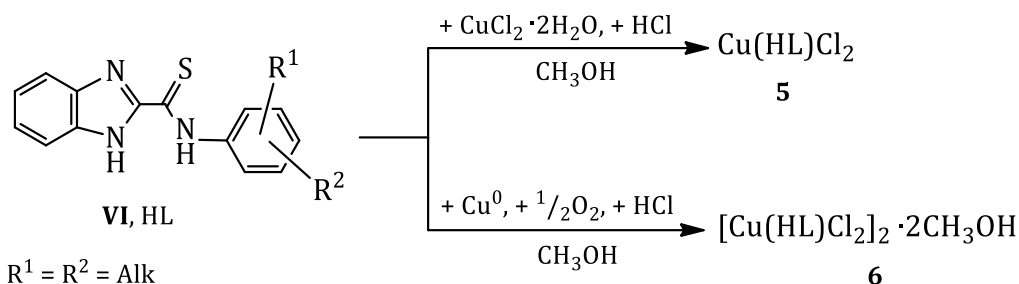


Scheme 2. Synthesis of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} chelates based on heterocyclic thioamides
Схема 2. Синтез хелатів Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} на основі гетероциклічних тіоамідів

Одночасно за методами А і Б використовували гетероциклічні тіоаміди II-V, що мали в своєму складі, відповідно, піридил-2, хіноліл-2, бензтіазоліл-2 та бензімідазоліл-2, а також моно- та дизаміщені ароматичні фрагменти та катіони металів Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} . За методом Б використовували лише арилзаміщені бензімідазол-2-карботіоаміди та свіжоосаджений $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Реакцію комплексоутворення в усіх випадках проводили в спиртовому середовищі кип'ятінням (методи А, Б) або тривалим нагріванням (метод В) реакційної маси,

контролюючи водночас вихід сполук 3, 4 та рН середовища. Отримані хелати 3, 4 є потенційними термостабілізаторами та прискорювачами сірчаної вулканізації гуми на основі поліізопрену, поліфункціональними додатками до індустриальних олив та мастил, а також біологічно активними речовинами [8; 20; 22; 23].

Змішанолігандні координаційні сполуки купруму(II) на основі ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти VI були отримані, відповідно, традиційним [9] та прямим [23] методами синтезу за наведеною схемою:

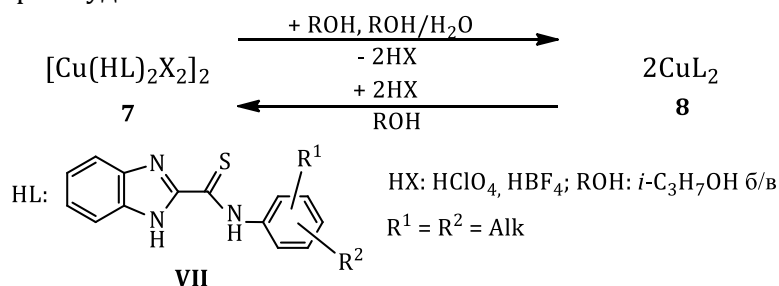


Scheme 3. Synthesis of mixed-ligand coordination compounds of copper(II) based on arylamides of benzimidazole-2-thiocarboxylic acid

Схема 3. Синтез змішанолігандних координаційних сполук купруму(II) на основі ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти

Залежно від використання солі купруму(II) або порошкової міді, органічного розчинника та умов проведення реакції (t , τ , рН) були отримані комплексні сполуки 5, 6. Для сполуки 6 рентгеноструктурним аналізом встановлена її димерна будова.

В роботі [11] досліджено нові методи синтезу координаційних сполук та встановлена можливість здійснення переходів $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2 \rightleftharpoons 2\text{CuL}_2$, що наведені на схемі 4:



Scheme 4. Synthesis of copper(II) chelates based on arylamides of benzimidazole-2-thiocarboxylic acid (HL)

Схема 4. Синтез хелатів купруму(II) на основі ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти (HL)

Хелати 8 отримували каталітичним гідролізом змішанолігандних комплексних сполук 7 дією водно-спиртового розчину. Координаційні сполуки 7, 8, до складу яких входять депротоновані та нейтральні тіоамідні ліганди VII, як додатки до мастил і олив проявляють протизношувальні, антикорозійні, антифрикційні та антиокислювальні властивості [22], а також мають біологічно активні властивості [23].

Таким чином, наведені раніше дані з синтезу тіоамідів різного заміщення

$\text{RC}(=\text{S})\text{NHR}^1$, (де $\text{R} = \text{R}^1 = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Het}$) показують широкі синтетичні та практичні можливості цього класу сполук як органічних синтонів, біологічно активних сполук та поліфункціональних додатків в різних технічних галузях. Так, гетероциклічні тіоаміди $\text{HetC}(=\text{S})\text{NHR}$, де $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Het}$, знайшли широке використання, в першу чергу, як бідентатні N,S-донорні хелатуючі ліганди з 3d- та 4f-металами. Треба зазначити, що склад та просторова будова таких комплексних сполук визначається, як

правило, умовами їх синтезу. Особливо важливим це є для реакцій змішанолігандного комплексоутворення, де кислотно-основні властивості лігандів (НО-, HS-, HN-органічних кислот та їх можливих таутомерних форм) близькі за значеннями. Для тіоамідів поширеною є тіон-тіольна таутомерія, яка має місце під час утворення комплексних сполук, що містять нейтральні (сполуки складу $M(HL)_2X_2$, $M(HL)X_2$) або депротоновані (сполуки складу ML_2) молекули лігандів. Важливим є визначення умов хімічних перетворень однієї форми комплексів в іншу, тобто проведення функціонально-орієнтованого синтезу: $[M(HL)X_2]_2 \rightleftharpoons [M(HL)_2X_2]_2 \rightleftharpoons [ML_2]_2 \rightleftharpoons [M(HL)X_2]_2$.

Метою роботи був синтез нових координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами HL, дослідження їх складу, будови та взаємних перетворень однієї форми координаційних сполук в іншу.

Експериментальна частина

Матеріали і методи

Для отримання координаційних сполук загальної формули $[CuL_2]_2$, $[Cu(HL)_2X_2]_2$, $[Cu(HL)X_2]_2$ використовували бензімідазол-2-N-(4-метоксибеніл)карботіоамід (HL), який синтезували за методикою, що наведена в роботі [24]. Інші використані солі купруму(II) та органічні розчинники відповідали кваліфікації «ч». Вміст купруму(II) у синтезованих комплексах визначали методом комплексонометричного титрування з ЕДТА. Елементний аналіз на вміст нітрогену проводили методом К'ельдаля, а сульфур – методом Шенігера [21]. ІЧ-спектри синтезованих координаційних сполук в діапазоні 4000–400 см^{-1} реєстрували на приладі Specord 75 IR, зразки готували у вигляді таблеток з KBr.

Методики експерименту. Синтез димеру *ди(трихлорацетато)-[бензімідазол-2-N-(4-метоксибеніл)карботіоамід]купруму(II)*, **9** за «класичною» методикою. До розчину 1.42 г (5.0 ммоль) бензімідазол-2-N-(4-метоксибеніл)карботіоаміду **I** в 90 мл гарячого безводного ІПС прибавляли 7.6 г (46.6 ммоль) трихлороцтової кислоти та перемішували до повного розчинення кристалів. Потім до розчину, що утворився, за умови перемішування додавали розчин 1.9 г (5.0 ммоль) $(\text{CCl}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл безводного метанолу. Реакційну масу

витримували за перемішування та кімнатної температури протягом 6 годин. Утворений осад димеру *ди(трихлорацетато)-[бензімідазол-2-N-(4-метоксибеніл)карботіоамід]купруму(II)* коричнево-зеленого кольору відфільтровували, промивали безводним ІПС (2x10 мл) та висушували на повітрі до постійної маси. Вихід 1.78 г (53 %). $T_{\text{розкл.}}$ 230 °C. Знайдено, %: N 5.84; S 4.41; Cu 9.68. Для $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{Cl}_{12}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Cu}_2$ вираховано: N 6.26; S 4.77; Cu 9.46. До спиртового фільтрату, що утворився під час виділенні комплексу $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$, додавали дистильовану воду та виділяли додатково зелений осад: димеру *ди(трихлорацетато)-біс-[бензімідазол-2-N-(4-метоксибеніл)карботіоамід]купруму(II)* **10**, який відфільтровували, промивали водою, спиртом та висушували на повітрі до постійної маси. Вихід 1.16 г (24 %). $T_{\text{пл.}}$ = 235–240 °C. Знайдено, %: N 8.47; S 6.98; Cu 6.51. Для $\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{Cl}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Cu}_2$ вираховано: N 8.80; S 6.72; Cu 6.65.

Синтез димеру *ди(трихлорацетато)-[бензімідазол-2-N-(4-метоксибеніл)карботіоамід]купруму(II)*, **9**. Дослідження переходу VI $[\text{CuL}_2]_2 \rightarrow [\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$. До розчину 1.49 г (3.0 ммоль) $(\text{CCl}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 150 мл теплового безводного метанолу прибавляли 1.88 г (1.5 ммоль) димеру біс[бензімідазол-2-N-(4-метоксибеніл)карботіоамідато]купруму(II), після чого отриману суспензію підкислювали 4.9 г (30.0 ммоль) кристалічної кислоти CCl_3COOH . Реакційну масу перемішували за кімнатної температури протягом 6 годин. Зеленовато-коричневий осад, що утворився, відфільтровували, промивали послідовно спиртом, водою (2x10 мл) та висушували на повітрі. Вихід 0.54 г (14 %). $T_{\text{пл./розкл.}}$ = 225–230 °C. Знайдено, %: N 5.57; S 3.93; Cu 9.33. Для $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{Cl}_{12}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Cu}_2$ вираховано: N 5.84; S 4.41; Cu 9.68. Характеристичні валентні коливання ІЧ-спектру отриманого комплексу $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$ відповідали тим, що наведені раніше для синтезу цього ж комплексу за «класичною» методикою. Необхідно відмітити, що за дослідженим переходом VI, окрім комплексу $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$, утворюється також димерний комплекс $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$. Так, після розбавлення об'єднаних спиртових фільтратів 80 мл води виділяли зелений осад димеру $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$, який відфільтровували, промивали послідовно спиртом, водою (2x10 мл) та висушували на повітрі. Вихід 1.48 г (55 %).

$T_{\text{пл./розкл.}} = 235\text{--}240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Знайдено, %: N 8.33; S 6.29; Cu 6.47. Для $\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{Cl}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Cu}_2$ вираховано: N 8.80; S 6.72; Cu 6.65.

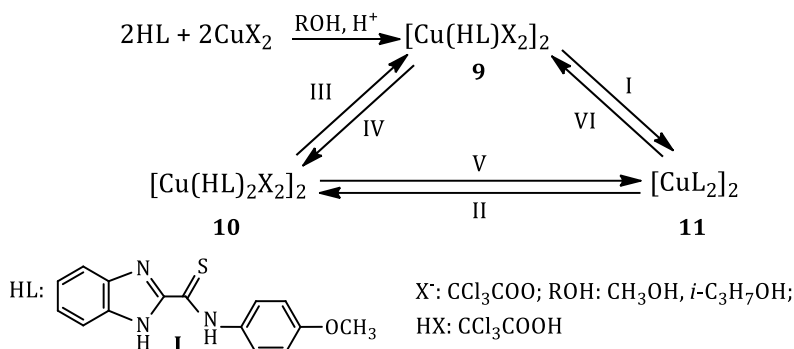
Синтез димеру біс[бензімідазол-2-*N*-(4-метоксифеніл)карботіоамідат]купруму(II), 11. Дослідження переходу I: $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2 \rightarrow [\text{CuL}_2]_2$. До розчину 2.84 г (10.0 ммоль) бензімідазол-2-*N*-(4-метоксифеніл)карботіоаміду в 80 мл безводного метанолу додавали 6.72 г (5.0 ммоль) димеру ди(трихлорацетато)-[бензімідазол-2-*N*-(4-метоксифеніл)карботіоамід]купруму(II) та перемішували реакційну масу за температури $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ до повного його розчинення. Потім до розчину додавали з перемішуванням 0.8 г (20.0 ммоль) NaOH в 50 мл безводного метанолу. Реакційну масу витримували з перемішуванням та за кімнатної температури протягом 6 годин. Осад $[\text{CuL}_2]_2$ чорного кольору, що утворився, відфільтровували, промивали безводним метанолом та висушували на повітрі. Вихід 5.40 г (86 %). $T_{\text{пл./розкл.}} = 227\text{--}230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Знайдено, %: N 12.90; S

9.76; Cu 9.74. Для $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Cu}_2$ вираховано: N 13.38; S 10.21; Cu 10.11.

Синтез димеру біс[бензімідазол-2-*N*-(4-метоксифеніл)карботіоамід]купруму(II), 11. Дослідження переходу V: $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2 \rightarrow [\text{CuL}_2]_2$. До 19.10 г (10.0 ммоль) димеру ди(трихлорацетато)-біс[бензімідазол-2-*N*-(4-метоксифеніл)карботіоамід]купруму(II) додали 50 мл метанолу та перемішували реакційну масу за температури $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 15 хвилин. Утворений чорний осад промивали метанолом і висушували на повітрі. Вихід 11.81 г (94 %). $T_{\text{пл./розкл.}} = 229\text{--}231\text{ }^{\circ}\text{C}$. Знайдено, %: N 13.62; S 10.64; Cu 9.73. Для $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Cu}_2$ вираховано: N 13.38; S 10.21; Cu 10.11. Характеристичні валентні коливання ІЧ-спектру отриманого комплексу $[\text{CuL}_2]_2$ відповідали тим, що були отримані для цієї ж сполуки при дослідженні переходу I.

Результати та їх обговорення

Синтез нових координаційних сполук купруму(II) та дослідження хімічного перетворення однієї форми координаційних сполук в іншу проводили за схемою 5.



Scheme 5. Interconversions of different forms of coordination compounds of copper(II) based on benzimidazole-2-*N*-(4-methoxyphenyl)carbothioamide

Схема 5. Взаємні перетворення різних форм координаційних сполук купруму(II) на основі бензімідазол-2-*N*-(4-метоксифеніл)карботіоаміда

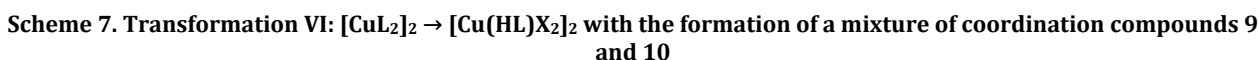
Раніше в роботах [9–11; 21] у ході синтезу координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$, $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$, $[\text{CuL}_2]_2$ встановлена залежність їх складу та будови від властивостей солей, що використовувались. Отримані експериментальні результати цієї роботи (схема 5) підтверджують раніше встановлені закономірності. Досліджені тіоамідні ліганди та трихлорацетат купруму(II) розглядалися, відповідно, як складні сольватовані структури тіоамідного ліганду VIII та катіона купруму(II) і трихлорацетат аніону (схема 6). Водночас

встановлено, що аніони, котрі мають слабкі донорні властивості (слабкі основи) відповідають сильним кислотам (X^- : ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- , BF_4^- ; CCl_3COO^- , CBr_3COO^- ; $\text{pK}_a \geq 1$), а аніони, котрі мають сильні донорні властивості (сильні основи) відповідають слабким кислотам (X^- : F^- , CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$; $\text{pK}_a < 1$). Показано, що у випадку $\text{HX} = \text{CCl}_3\text{COOH}$, $\text{pK}_a = 1.0$, у спиртовому середовищі утворюються координаційні сполуки складу $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$ та $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$, а сам комплекс, наприклад, IX утворюється за такою схемою:



Тобто синтез різнопланових координаційних сполук **9–11** у метанольних або водно-метанольних розчинах залежить від кислотно-основних властивостей реакційного середовища. Навіть незначна зміна цього важливого фактора приводить до перетворення однієї форми координаційних сполук в іншу (**схема 5**). Раніше такі рівноважні системи детально не досліджувались, що і стало додатковим

стимулом до їх вивчення. В таблиці 1 наведені умови перетворення одних форм координаційних сполук в інші. Так, проведення перетворення VI стає можливим після додавання до $[\text{CuL}_2]_2$ еквівалентної кількості трихлорацетату купруму(II) та надлишкової кількості (20 до 1) кристалічної трихлороцтової кислоти, що створює необхідне кислотне середовище в зоні реакції та забезпечує утворення комплексу **9**:



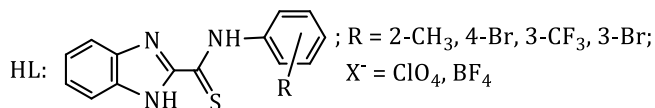
Зеленувато-коричневий комплекс 9 виділяли фільтруванням реакційної маси на фільтрі Шотта, а розведенням спиртового фільтрату водою був виділений додатково

зелений комплекс **10**. Вочевидь, ці реакції проходять паралельно з утворенням суміші продуктів **9** і **10**, що відповідає реакціям, які наведені на схемі 7.

Conditions for conducting the investigated transformations of complexes of the general formula $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$, $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$ and $[\text{CuL}_2]_2$

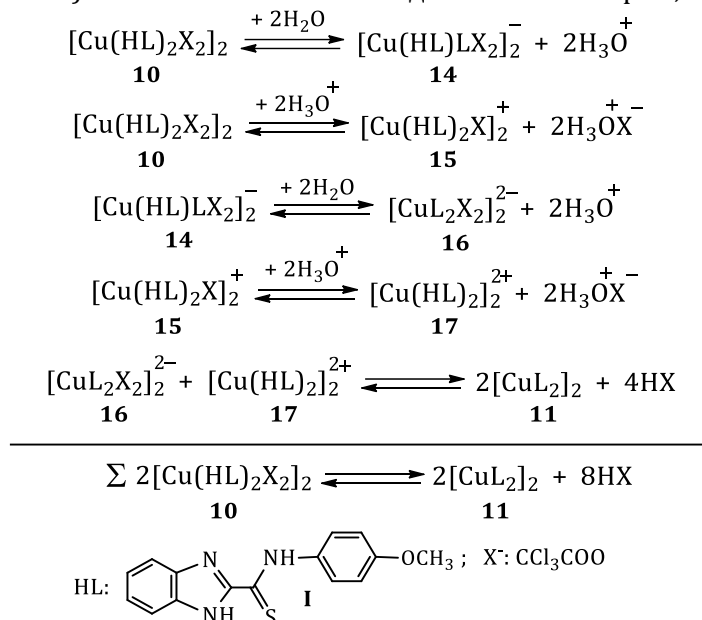
Умови проведення досліджених перетворень комплексів загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$, $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$ та $[\text{CuL}_2]_2$

Сполука	Досліджені переходи	Умови синтезу				Стехіометричне співвідношення реагентів, ммоль	Вихід, %	
		розчинник, %	температура t , °C	час τ , год	pH			
9	VI	1 стадія	CH ₃ OH, б/в	20–25	6.0	≤ 1	$\frac{\nu [\text{CuL}_2]_2}{\nu (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2};$ $\frac{\nu [\text{CuL}_2]_2}{\nu \text{CCl}_3\text{COOH}} = \frac{1}{20}$	14
		2 стадія	H ₂ O	20–25	0.30	5.5	$\frac{\nu [\text{CuL}_2]_2}{\nu \text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{3000}$	
11	V		CH ₃ OH, 80	65	0.25	8	$\frac{\nu [\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2}{\nu \text{CH}_3\text{OH}} = \frac{1}{125}$	94
	I	1 стадія	CH ₃ OH, б/в	65	до розчинення 9	12	$\frac{\nu [\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2}{\nu \text{HL}} = \frac{1}{2};$ $\frac{\nu [\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2}{\nu \text{NaOH}} = \frac{1}{4}$	86
		2 стадія		20–25	6.0	10		

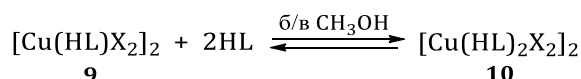
$$\begin{array}{ccc} & \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} & \\ [\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2 & \rightleftharpoons & [\text{CuL}_2]_2 + 4\text{HX} \\ \mathbf{12} & & \mathbf{13} \end{array}$$


Встановлено [11], що такі координаційні сполуки гідролізуються ступенево. Досліджений у цій роботі подібний змішанолігандний комплекс $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$ **10** має в своєму складі органічні ліганди, дуже близькі (бензімідазол-2-N-(4-метиксифеніл)карботіоамід) або подібні (трихлороцтова кислота) за значеннями

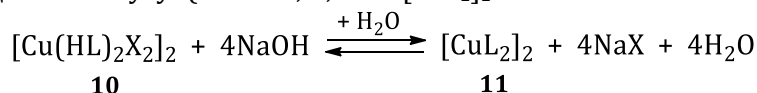
кислотної дисоціації до тих лігандів, що були детально досліджені у роботі [11]. Тобто, з врахуванням отриманих результатів (табл. 1) можна констатувати, що гідроліз сполуки **10** проходить за подібним механізмом (**схема 9**). Наведені реакції можна розглядати як хемокаталітичний каскадний процес, в якому вода є і каталізатором, і розчинником.



Перетворення I на першій стадії проходить лігандом HL у безводному метанолі за завдяки взаємодії комплексного димеру $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$ з відповідним тіоамідним



Тобто перша стадія завершується утворенням метанольного розчину зеленого комплексу **10**. Додавання луку (табл. 1, I, 2 стадія) приводить до лужного його гідролізу та утворення чорного комплексного димеру $[\text{CuL}_2]_2$:



Scheme 11. Alkaline hydrolysis of the complex $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$ with the formation of a chelate dimer $[\text{CuL}_2]_2$
Схема 11. Лужний гідроліз комплексу $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$ з утворенням хелатного димеру $[\text{CuL}_2]_2$

Склад та будову синтезованих змішанолігандних координаційних сполук **9**, **10**, **11** (схема 5) досліджували елементним аналізом та методом ІЧ-спектроскопії, порівнюючи водночас коливання «чистого» ліганду бензімідазол-2-N-(4-метоксифеніл)карботіоаміду (HL) з його коливаннями в складі комплексних сполук **9**–**11**. Тіоамідний ліганд I, що має у своєму складі

бензімідазольний $\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \right)$ та тіоамідний (C(=S)NH–) фрагменти, є класичним бідентатним лігандом. Вочевидь, утворення координаційного вузла / центра такого ліганду з Cu^{2+} залежить від умов проведення реакції комплексоутворення. Так, відомо [22–24], що за наявності тіон-тіонільної таутомерії $\text{C(=S)NH-} \rightleftharpoons \text{C(-SH)=N-}$ комплексоутворення в лужному середовищі супроводжується депротонуванням тіоаміда та очікуваним утворенням метал-хелатів $[\text{CuL}_2]_2$, тоді як у кислому середовищі утворюються комплексні сполуки $[\text{Cu(HL)X}_2]_2$ і $[\text{Cu(HL)}_2\text{X}_2]_2$ з

нейтральними молекулами тіоамідного ліганду (табл. 1). В ІЧ-спектрах сполук I та **9**–**11** головними коливаннями є коливання зв'язку N–H тіоамідного та бензімідазольного фрагментів, а також коливання тіоамідної групи C(=S)NH- , яка має складну валентно-деформаційну природу. Згідно з фундаментальними дослідженнями Йенсена і Нільсена складний спряжений характер коливань тіоамідної групи представлено трьома головними смугами коливань: «В»-смуга, коливання (C=N + N–H) з більшим вкладом NH– коливань; «D»-смуга, коливання (C–N + C=S) з більшим вкладом CN– коливань і «Е»-смуга, коливання (C=S + C–N) з більшим вкладом CS– коливань [25]. Утворення комплексних сполук **9**–**11** супроводжується суттєвою зміною головних валентних коливань, що наведені в табл. 2. Так, коливання групи NH у складі комплексних сполук **9**, **10** зміщується у низькочастотну

IR-spectra of thioamide I and complex compounds 9 – 11

Table 2

Таблиця 2

ІЧ-спектри тіоаміда I і комплексних сполук 9 – 11								
Сполука	NH– група, cm^{-1}		C(=S)NH– група, cm^{-1}					
	тіоамідна	бензімідазольна	«В»-смуга		«D»-смуга		«Е»-смуга	
			C=N	N–H	C–N	C=S	C=S	C–N
HL / I	3330 с 3260 с	3079 ср	1532 с 1515 ср	1390 с 1315 ср	1280 ср 1185 с	1110 ср	944 ср	762 ср 745 с
$[\text{Cu(HL)X}_2]_2$ / 9	3140 ср	3080 с	1515 ср	1370 ср 1325 ср	1210 ср	1182 с 1165 с	950 ср	745 с
$[\text{Cu(HL)}_2\text{X}_2]_2$ / 10	3200 ср 3130 ср	3060 с	1560 сл 1500 с	1325 ср	1295 ср	1170 ср 1110 сл	960 ср	790 сл 740 с
$[\text{CuL}_2]_2$ / 11	–	3050 ср	1550 ср 1500 с	1315 сл	1298 ср 1220 ср	1168 ср	924 ср	748 с

область на $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$ у порівнянні із лігандом HL, тоді як у спектрі сполуки CuL_2 вони відсутні. Зміна коливань групи NH бензімідазольного фрагмента ліганду HL та комплексів **9**–**11** не суттєва, що пояснюється спряженням гетероароматичного фрагмента. В області $1560\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ та $1390\text{--}1315 \text{ cm}^{-1}$ («В»-смуга) характерне незначне зміщення під час комплексоутворення основних коливань групи C=N від 1532 cm^{-1} (ліганд) до 1560 cm^{-1} (комплекс) та групи N–H від 1390 cm^{-1} (ліганд) до 1370 cm^{-1} . Для коливань «D»-смуги є характерним зміщення коливань C–N групи з 1280 cm^{-1} (ліганд) до 1210 cm^{-1}

(сполука **9**) в короткохвильову область, а для коливань «Е»-смуги зміщення коливань C=S групи з 944 cm^{-1} (ліганд) до 924 cm^{-1} (сполука **11**), що переконливо свідчить про утворення координаційного зв'язку між координуючими центрами тіоамідного ліганду та катіоном Cu^{2+} . Крім того встановлено, що карбоксилат-аніон трихлороцтової кислоти (X^-) має сильну смугу асиметричних валентних коливань COO^-_{as} в інтервалі $1670\text{--}1660 \text{ cm}^{-1}$ і слабку смугу симетричних валентних коливань COO^-_{s} в інтервалі $1450\text{--}1440 \text{ cm}^{-1}$, що цілісно доповнює загальні спектральні дослідження синтезованих координаційних сполук.

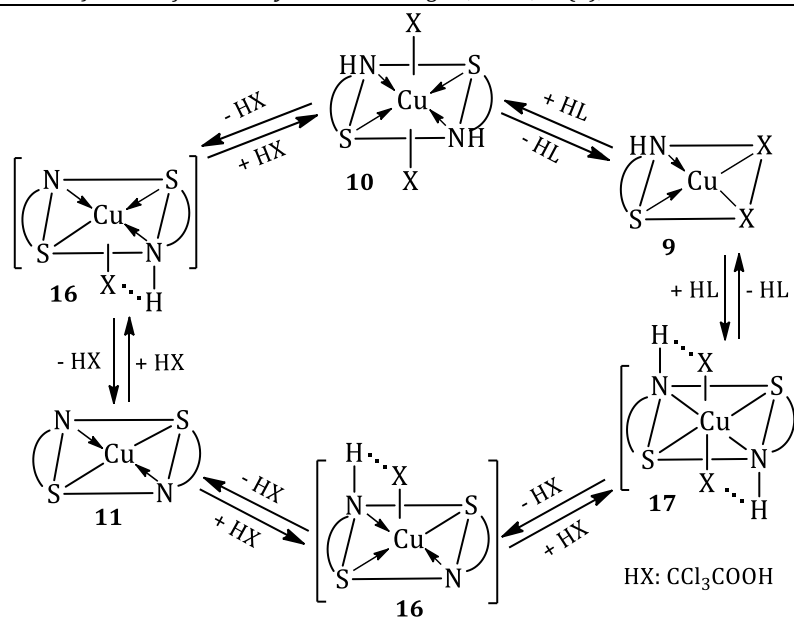


Figure. General scheme of structural transformations of mixed-ligand thioamide complex compounds of copper(II)
Рисунок. Загальна схема структурних перетворень змішанолігандних тіоамідних комплексних сполук купруму(II)

Проведені дослідження структурних перетворень однієї форми координаційних сполук в іншу можна узагальнити схемою, що наведена на рисунку. Перехід однієї форми досліджених комплексів в іншу проходить через утворення лабільних проміжних структур (інтермедіатів) і визначається їх стабільністю та додатковим впливом інших факторів на існуючі в розчині рівноважні системи, як це наведено на рисунку. Окрім синтезованих, виділених та ідентифікованих координаційних сполук **9**, **10**, **11** на рисунку наведені також проміжні інтермедіати **16**, та **17**, які є посередниками в перетворенні одних комплексів у інші. Виняток складає перетворення **9**↔**10**, яке проходить без зміни кислотності реакційного середовища, а отримані комплексні сполуки виділяються разом та мають близькі фізико-хімічні характеристики. Інші перетворення відбувались за значної зміни кислотності середовища та визначались додаванням до реакційної маси трихлороцтової кислоти або гідроксиду натрію (табл. 1). Процес дегідро- або гідротрихлоркарбоксилювання проходить по різному. Гідроліз комплексів **9**, **10** водно-спиртовим розчином проходить швидко (0.25 годин), тоді як у випадку утворення проміжних інтермедіатів тривалість реакції складає 6 годин.

Таким чином, досліджені взаємні перетворення координаційних сполук різного складу і будови дозволяють проводити цілеспрямований функціонально-

орієнтований синтез, що розширює можливості їх практичного використання.

Висновки

Встановлено взаємні перетворення тіоамідних комплексних сполук Cu^{2+} , які проходять за зміни кислотності реакційного середовища:

- додавання трихлороцтової кислоти до метанольного розчину $[(\text{CuL}_2)_2 + (\text{CCl}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1 : 2, \text{pH} \leq 1]$ забезпечує утворення комплексної сполуки $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$ з виходом 14 %, а після розбавлення її фільтрату водою – до комплексної сполуки $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$ (вихід 55 %);

- розчинення комплексної сполуки $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$ за короткотермінового нагрівання в водному метанолі (80 % об., 65 °C, pH = 8) забезпечує утворення комплексної сполуки $[\text{CuL}_2]_2$ з виходом 94 %;

- змішування метанольних розчинів бензімідазол-2-N-(4-метоксифеніл) карботіоаміду (HL) і розчину комплексної сполуки $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$ з наступним додаванням метанольного розчину NaOH та довготривалим витриманням реакційної маси (6 год, 20 °C, pH = 12) забезпечує утворення комплексної сполуки $[\text{CuL}_2]_2$ з виходом 86 %.

З використанням елементного аналізу та ІЧ-спектральних досліджень встановлено склад і будову нових комплексних сполук: $[\text{CuL}_2]_2$, $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$ та $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$. Отримані

комплексні сполуки можуть бути біологічно активних сполук та нових
рекомендовані для дослідження нових матеріалів у різних технічних галузях.

References

- [1] Iagodzinski, T. S. (2003). Thioamides as useful synthons in the synthesis of heterocycles. *Chem. Rev.* 103(1), 197–228. <https://doi.org/10.1021/cr0200015>.
- [2] Priebbenow, D. L., Bolm, C. (2013). Recent advances in the Willgerodt–Kindler reaction. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 7870–7880. <https://doi.org/10.1039/C3CS60154D>.
- [3] Zhang, Q., Soulere, L., Queneau, Y. (2023). Toward More Practical Methods of the Chemical Synthesis of Thioamides Using Sulfuration Agents: A Decade Update. *Molecules*, 28(8), 3527. <https://doi.org/10.3390/molecules28083527>.
- [4] Murai, T. (2019). Synthesis of Thioamides. In: Murai, T. (eds) *Chemistry of Thioamides*. Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-7828-7_3.
- [5] Hansen, T. N., Olsen, Ch. A. (2024). Contemporary Application of Thioamides and Methods for Their Synthesis. *Chem. Eur. J.*, 30(9), e202303770. <https://doi.org/10.1002/chem.202303770>.
- [6] Chojnacki, I., Monka, M., Serdiuk, I. E., Bojarski, P., Połońska, T., Olszewska, T. (2021). Copper(I) halide cluster-based coordination polymers modulated by chiral ditopic dithiodianthranilide ligands: synthesis, crystal structure and photoluminescence. *CrystEngComm*, 23, 299–307. <https://doi.org/10.1039/D0CE01589J>.
- [7] Lobana, T. S., Sultana, R., Hundal, G. (2008). Heterocyclic thioamides of copper(I): Synthesis and crystal structures of copper complexes with 1,3-imidazoline-2-thiones in the presence of triphenyl phosphine. *Polyhedron*, 27(3), 1008–1016. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.11.036>.
- [8] Long, D. L., Zeng, D. X., Xin, X. G., Huang, X. Y., Kang, B. Sh. (1996). Synthesis and Characterization of Copper(I) and Silver(I) Complexes Containing Thioamide Ligands. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 26(5), 723–733. <https://doi.org/10.1080/00945719608004331>.
- [9] Gordienko, O., Titov, T., Ranskiy, A., Gumenchuk, O. (2018). Synthesis, Structure and Properties of Copper(II) Chelates with Benzimidazole-2-N-Arylcarbothioamides. *Chem. Chem. Technol.*, 12(2), 176–181. <https://doi.org/10.23939/chcht12.02.176>.
- [10] Ranskiy, A., Didenko, N., Gordienko, O. (2017). Synthesis of Heterocyclic Thioamides and Copper(II) Coordination Compounds Based on Them. *Chem. Chem. Technol.* 11(1), 11–18. <https://doi.org/10.23939/chcht11.01.011>.
- [11] Ranskiy, A., Gordienko, O., Didenko, N., Titov, T., Khutko, M. (2020). Synthesis, Structure and Application of Mixed-Ligand Coordination Compounds of Copper(II) with Substituted Thioamides. *Chem. Chem. Technol.*, 14(1), 55–61. <http://doi.org/10.23939/chcht14.01.055>.
- [12] Ranskiy, A. P., Panasyuk, A. G., Aliev, Z. G. (2005). Synthesis and X-ray Diffraction Analysis of {Perchlorato-bis[benzimidazole-2-N-94-methoxyphenyl]carbothiomidato}copper(III)} Hydroperchlorate. *Rus. J. Coord. Chem.*, 31, 40–44. <https://doi.org/10.1007/PL00022086>.
- [13] Orysyk, S., Pekhnyo, V., Orysyk, V., Zborovskii, Y., Borovyk, P., Mykhailo, V. (2022). Fundamental Aspects of the Coordination Chemistry of Transition Metals with Functionally Substituted Thioamides (Part 1). *Ukrainian Chemistry Journal*, 88(2), 85–115. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.02.2022.85-115>.
- [14] Orysyk, S., Pekhnyo, V., Orysyk, V., Zborovskii, Y., Borovyk, P., Vovk, M. (2022). Fundamental Aspects of Coordination Chemistry of Transition Metals with Functionally Substituted Thioamides (Part 2). *Ukrainian Chemistry Journal*, 88(3), 3–27. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.03.2022.3-27>.
- [15] Li, J., Ren, X., Li, G., Liang, H., Zhao, Y., Wang, Z., Li, H., Yuan, B. (2020). Mixed bases mediated synthesis of thioamides in water. *J. Sulfur. Chem.*, 41(3), 229–237. <https://doi.org/10.1080/17415993.2020.1722818>.
- [16] Gupta, A.; Vankar, J. K.; Jadav, J. P.; Gururaja, G. N. (2022). Water mediated direct thioamidation of aldehydes at room temperature. *J. Org. Chem.*, 87(5), 2410–2420. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c02307>.
- [17] Tian, H., Guo, F., Chen, X. (2022). C_{sp3}–H bond functionalization of α-bromo ketones for the synthesis of α-keto thioamides using elemental sulfur. *Russ. J. Org. Chem.*, 58, 1260–1266. <https://doi.org/10.1134/S107042802209010X>.
- [18] Tayade, Y. A., Jangale, A. D., Dalal, D. S. (2018). Simple and Highly Efficient Synthesis of Thioamide Derivatives using β-Cyclodextrin as Supramolecular Catalyst in Water. *ChemistrySelect*, 3(31), 8895–8900. <https://doi.org/10.1002/slct.201801553>.
- [19] Kale, A. D., Tayade, Y. A., Mahale, S. D., Patil, R. D., Dalal, D. S. (2019). Willgerodt–Kindler reaction at room temperature: Synthesis of thioamides from aromatic aldehydes and cyclic secondary amines. *Tetrahedron*, 75(41), 130574. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.130575>.
- [20] Reiss, A., Mureseanu, M. (2012). Transition metal complexes with ligand containing thioamide moiety: synthesis, characterization and antibacterial activities. *J. Chil. Chem. Soc.*, 57(4), 1409–1414. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072012000400016>.
- [21] Ranskiy, A.P., Didenko, N.O., Gordienko, O.A. (2016). [Synthesis of hetaryl-2-thiocarboxylic acid alkylamides and based on them copper(II) complexes]. *Ukr. Chem. J.* 82(8), 117–125. (in Ukrainian). <https://ucj.org.ua/index.php/journal/issue/view/102/8-2016>.
- [22] Ranskiy, A.P., Boychenko, S.V., Gordienko, O.A., Didenko, N.O., Voloshynets, V.A. (2012). Composite lubricants based on thioamides and their complex compounds. Synthesis. Research. Use. Monograph. Vinnytsia, VNTU. 328. (in Ukrainian). <https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog/book/207>.
- [23] Didenko, N.O., Ranskiy, A.P. (2021). Direct synthesis of copper(II) coordination compounds with substituted thioamides. Monograph. Vinnytsia, VNTU. 112. (in Ukrainian). <https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog/book/623>.
- [24] Ranskiy, A.P., Evseeva M.V. (2009). Synthesis, structure and complexation reactions of aromatic and heterocyclic thioamides. Monograph. Vinnytsia, VNTU. 128. (in Ukrainian).

<https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog/book/489>

20(3),

597-629.

http://actachemscand.org/pdf/acta_vol_20_p0597-0629.pdf

- [25] Jensen, K. A., Nielsen, P. H. (1966). Infrared Spectra of Thioamides and Selenoamides. *Acta Chem. Scand.*,