

А. П. Ранський¹
 О. А. Гордієнко¹
 Н. О. Діденко²

ТРАНС-ЕФЕКТ І СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В КВАДРАТНО-ПЛОЩИННИХ ТІОАМІДНИХ КОМПЛЕКСАХ

¹Вінницький національний технічний університет

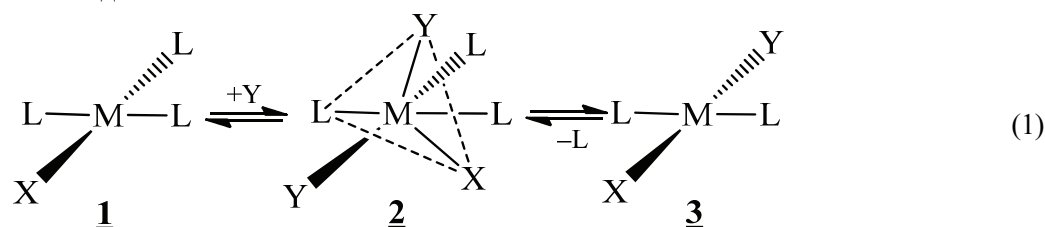
²Вінницький національний медичний університет ім. М. І. Пирогова

Досліджено регіоселективне S-метилування біс(бензімідазол-2-N-фенілкарбатіоамідато)купруму(II) диметилсульфатом. В рамках явища транс-ефекту вперше досліджено елімінування неметилованого тіоамідного ліганду в складі транс-координаційного вузла CuN_2S_2 .

Ключові слова: транс-ефект, квадратно-площинні комплекси, тіоамідні ліганди, S-метилування.

Вступ

Дослідження явища транс-ефекту, ізомеризації та лігандного обміну в квадратно-площинних комплексах VI (Cr, Mo, W), VII (Re) та VIII (Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) груп металів складає важливу теоретичну частину сучасної координаційної хімії, що дозволяє цілеспрямовано синтезувати координаційні сполуки заданого складу та будови. Узагальнений практичний матеріал щодо синтезу квадратно-площинних комплексів дозволив установити закономірність транс-впливу для кожного із перелічених металів-комплексоутворювачів у вигляді такого ряду для найпростіших монодентатних лігандів [1]: $CN^- > C_2H_4, R_2SO > CO, NO_2^-, SC(NH_2)_2 > R_2S, R_3P, I^- > Br^- > Cl^- > F^- > NH_3 > OH^- > H_2O$. В залежності від комплексоутворювача він зазнає незначних змін, але в цілому просліджується така залежність: кислотні аніони (CN^- , I^- , Br^- , Cl^-) мають більший транс-вплив, ніж нейтральні молекули (NH_3 , H_2O). «Універсальність» закономірності транс-впливу для квадратно-площинних комплексів (симетрія D_{4h}) з різними центральними металами можна подати такою моделлю:

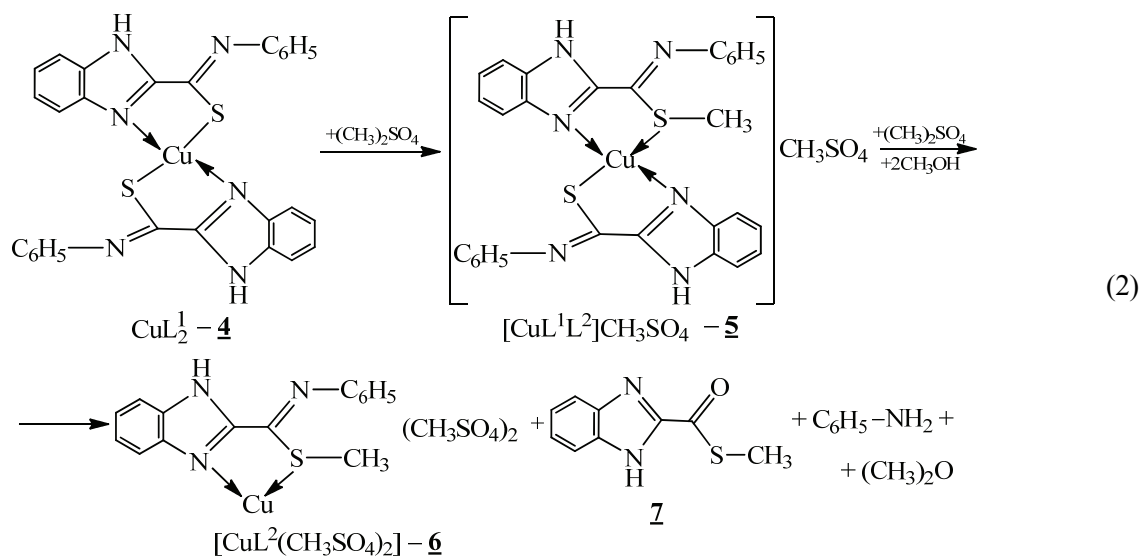


Згідно з наведеною моделлю заміщення ліганду L проходить за асоціативним механізмом (S_N2) через утворення тригонально-біпірамідального інтермедіата 2 та кінцевого комплексу 3. При цьому ліганд X виявляє більший транс-ефект, ніж ліганд L, а найбільш дослідженими в цьому плані є комплекси Pt(II) [2]. Цими ж авторами зазначається, що найприйнятнішим для квадратно-площинного розміщення електронним станом є низькоспіновий $d8$ -стан; в цьому випадку максимально використовуються відносно стійкі основні d-орбіталі металу. Численні теоретичні дослідження транс-ефекту в квадратно-площинних комплексах показали [3], що основою означених перетворень є первинний перерозподіл електронної густини по діагоналі $X \rightarrow M \rightarrow L$ (схема (1)), який складається із σ - та π -транс-ефекту металу та комплексоутворювального ліганду. Тобто, якщо виходити із загальної теорії збурення [4, 5], то процеси заміщення лігандів (транс-ефект) необхідно розглядати, ґрунтуючись на загальних положеннях теорії хімічної реакційної здатності реагуючих речовин, що не мають принципових відмінностей між реагуючими реагентами чисто органічного або органічного (L) та неорганічного (M) походження. Яскравим підтвердженням цьому є дослідження зміни реакційної здатності органічних лігандів при їх координації з d-металами, що

швидко розвиваються та складають новий напрямок розвитку сучасної координаційної хімії [6, 7]. Так, авторами раніше була досліджена десульфуризація тіоамідів при дії сполук ртуті [8], десульфуризація тіоанлідів йодом в диметилсульфоксиді через утворення комплексів із перенесенням заряду [9], пряме метування біс(бензімідазол-2-*N*-фенілкарботіоамідато)купруму(II) [7] та взаємодія солей купруму(II) з тіобензанлідом [10]. В продовження цих досліджень у цій роботі авторами проведено детальний аналіз утворення комплексу $\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{SO}_4)_2$ — **6**, а також продуктів внутрішньосферного перетворення інтермедіату $[\text{CuL}^1\text{L}^2]\text{CH}_3\text{SO}_4$ — **5** в кінцеву сполуку **6**, анілін та метиловий естер бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти — **7**. Дослідження ґрунтувались на сучасних уявленнях про транс-ефект в квадратно-плосинних та октаедричних комплексах, а також загальних положеннях теорії хімічної реакційної здатності реагуючих речовин.

Постановка задачі

Для дослідження впливу транс-ефекту на структурні перетворення в складі інтермедіату **5** необхідно було провести регіоселективне *S*-метування вихідного біс(бензімідазол-2-*N*-фенілкарботіоамідато)купруму(II) **4** диметилсульфатом за схемою



Вищеозначене *S*-метування метал-хелату **4** та структурні перетворення інтермедіату **5** є предметом дослідження цієї роботи. Отримані результати, а також їх інтерпретація розглянуті в рамках сучасної теоретичної координаційної хімії.

Експериментальна частина

Вихідний бензімідазол-2-*N*-фенілкарботіоамід (HL^1) отримували згідно з [11], а комплекс CuL_2^1 — за методикою, наведеною в [12].

Хроматографічне визначення аніліну проводили на приладі Chrom-5. Умови проведення аналізу: колонка — 15 % APIEZONE L на інтертоні N-AW; температура колонки 70...200 °C; програмування температури колонки: від 70 до 150 °C із швидкістю нагрівання 12 град/хв, від 150 до 200 °C — 20 град/хв; витримка — 26 хв при 200 °C. Чистоту синтезованих сполук контролювали методом тонкошарової хроматографії на пластинах Silufor UV-254, елюент — хлороформ. Отримані хроматограми проявляли в парах йоду.

ІЧ-спектри сполук в діапазоні 4000...400 cm^{-1} реєстрували на спектрофотометрі Specord 75 IR, зразки готували у вигляді таблеток з KBr.

Ди(мети́лсульфато)-*N*-фенілбензімідазол-2-(*S*-мети́лізокарботіоамід)купруму(II) $\text{CuL}^2(\text{CH}_3\text{SO}_4)_2$ **6**. До 2,84 г (0,005 моля) CuL_2^1 додавали 2,5 мл диметилсульфата, розчиненого в 40 мл метилового спирту, а потім отриману реакційну масу витримували при перемішуванні в киплячому розчині протягом 8 годин. Осад темно-зеленого кольору, що утворився, відфільтровували, ретельно промивали метиловим спиртом і висушували на повітрі. Вихід 1,92 г (69 %). $T_{\text{пл.}} = 180...185$ °C (з розкладом).

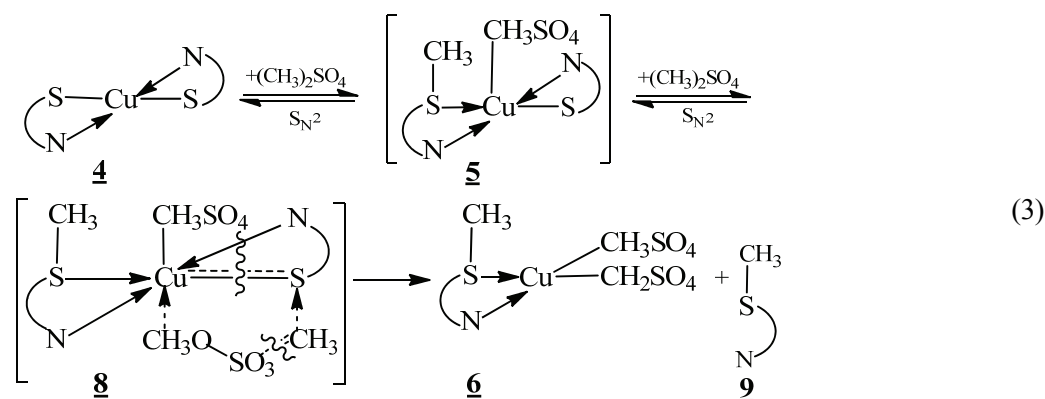
Знайдено, %: N 7,97; S 17,02; Cu 11,12. Для $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_3\text{Cu}$ обчислено, %: N 7,60; S 17,39; Cu 11,49. ІЧ-спектри (KBr), cm^{-1} : 2990, 2945, 1566, 1506, 1326, 1273, 1258, 1170, 1000, 966, 760.

Метилсульфат *N*-фенілбензімідазол-2-(*S*-метилізокарботіоамід) (L^2H) CH_3SO_4 . До 2,77 г (0,005 моля) $CuL^2(CH_3SO_4)_2$ додавали 60 мл безводного ізопропілового спирту, інтенсивно перемішували реакційну масу, а потім барбатували при кімнатній температурі протягом 6 годин попередньо висушений над $CaCl_2$ сірководень. Після цього температуру реакційної маси піднімали до 65 °С і витримували ще 30 хвилин, продовжуючи пропускати сірководень. Чорний осад сульфиду купруму(II), що утворився, відфільтровували, промивали спиртом і висушували. Вихід 0,46 г (96 %). Фільтрат оранжевого кольору обробляли активованим вугіллям, охолоджуючи до 6...10 °С, фільтрували і упарювали під вакуумом до кінцевого об'єму 7 мл. Оранжеві кристали відфільтровували, промивали спиртом і висушували на повітрі. Вихід 1,32 г (70 %). $T_{пл} = 103...105$ °С.

Знайдено, %: N 11,24; S 16,45. Для $C_{16}H_{17}N_3O_4S_2$ обчислено, %: N 11,07; S 16,90. ІЧ-спектри (KBr), cm^{-1} : 2920, 2840, 1526, 1187, 1116, 946, 743.

Результати досліджень та їх обговорення

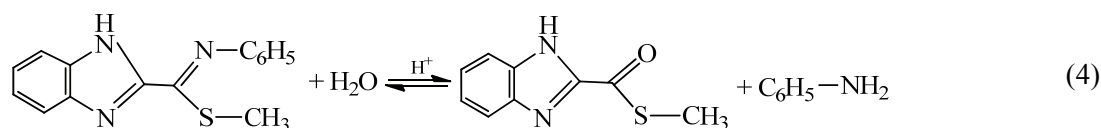
Раніше встановлено, що гетероциклічні тіоаміди при їх алкілуванні утворюють альтернативну суміш *N*- та *S*-алкілпохідних, що відповідає наявності в їх структурі *N*- та *S*-нуклеофільного центрів. Авторами при метилуванні комплексу **4** диметилсульфатом був виділений кінцевий комплекс **6**, який містив лише *S*-метилований тіоамідний ліганд: бензімідазол-2-*N*-феніл(*S*-метилізокарботіоамід). Метилсульфат *N*-фенілбензімідазол-2-(*S*-метилізокарботіоамід) (L^2H) CH_3SO_4 був отриманий обробкою сірководнем кінцевого комплексу **6**, що підтверджує селективне *S*-метилування метал-хелатного комплексу **4**. Виділення комплексу **6** та встановлення його будови свідчить про суттєву зміну реакційної здатності тіоамідного ліганду (L^1) в складі інтермедиату **5** та принципову можливість проведення його регіоселективного *S*-метилування в складі дослідженого комплексу. Наявність в реакційній масі крім комплексу **6** аніліну та сполуки **7** (схема (2)), очевидно, пов'язане з сильним транс-ефектом *S*-метилованого тіоамідного ліганда в складі інтермедиату **5**. Так, досліджений при цьому транс-ефект (схема (3)) можна подати такою моделлю:



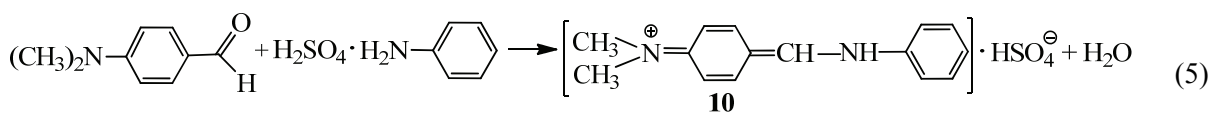
де фрагмент **9** відповідає бензімідазол-2-*N*-феніл(*S*-метилізокарботіоаміду).

Наведена на схемі (3) модель елімінування неметилованого тіоамідного ліганда (L^1), який входить до складу інтермедиату **5**, суттєво відрізняється від модельної схеми (1) заміщення ліганду L , який проходить за асоціативним механізмом через утворення тригонально-біпірамідального інтермедиату **2**.

Вочевидь, у нашому випадку інтермедіат **5** являє собою геометрію п'ятикоординованої квадратної піраміди, з подальшою взаємодією якого з молекулою $(CH_3)_2SO_4$ утворюється лабільний «псевдо» октаедр **8**. Транс-ефект *S*-метильованого тіоамідного ліганда в складі інтермедиату **8** приводить до утворення кінцевого метал-хелату **6** та *S*-метилованого тіоаміда **9**. Зафіксована хроматографічним методом в реакційній масі еквівалентна кількість аніліну свідчить про те, що за цих умов бензімідазол-2-*N*-феніл(*S*-метилізокарботіоамід) **9** піддається кислотному гідролізу:



Наявність в реакційній масі аніліну доведено хроматографічним методом та якісною реакцією з *N,N*-(диметил)бензальдегідом [13]:



Сіль азометину **10**, що при цьому утворюється, має характерне яскраво-жовте забарвлення.

Розглянуті внутрішньоолігандні структурні перетворення в інтермедіатах **5**, **8** можна пояснити, ґрунтуючись на теорії π -зв'язків (Д. Чатт, Л. Оргел) та взаємної ролі π - та σ -електронних ефектів (К. Ленгфорд, Л. Грей), тобто взаємному впливу як σ - та π -електронних ефектів. В цьому контексті транс-ефект можна розглядати як результат комбінованого впливу σ - та π -молекулярних орбіталей (МО) (рис. 1).

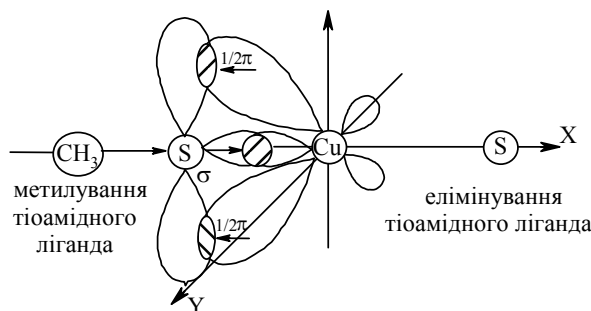


Рис. 1. Розподіл електронного балансу σ - та π -МО при утворенні транс-активного зв'язку $\text{CH}_3 \rightarrow \text{S} - \text{Cu}$

$3sp^2$ -гібридна орбіталь S-метилованої групи Сульфуру взаємодіє з $4sp$ -гібридною орбітальною купруму(II) та утворює σ -донорний та π -акцепторний зв'язки в S-метилованому хелатному вузлі $\text{CuN}_2\text{S}(\text{SCH}_3)$, подальший перерозподіл електронної густини в якому по діагоналі $\text{SCH}_3 \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{S}$ (транс-ефект) приводить до елімування тіоамідного ліганда (рис. 1).

Якщо розглядати означений транс-ефект з урахуванням енергії молекулярних орбіталей, то утворення хімічних зв'язків при взаємодії катіона купруму(II) і тіамідного ліганда (L^1) можна представити таким чином. σ -Зв'язок Купрум(II)—Сульфур утворюється при взаємодії sp^2 гібридної пари електронів третього валентного рівня Сульфуру з валентною орбітальною Купруму(II) четвертого валентного рівня, тобто в першому наближенні можна вважати, що реалізується σ -донорна взаємодія: $n\sigma sp^2 \text{S} - 4sp \text{Cu}$. В результаті цього зменшується ефективна електронегативність катіона Купруму(II), що приводить до збільшення об'єму заповнення орбіталей, в тому числі і найвище розташованих $3d$ -орбіталей. В свою чергу, можливе перекривання цих орбіталей з найнижче розташованими, найбільш придатними по симетрії $3d$ -орбітальми Сульфуру, тобто реалізується π -дативна взаємодія: $n 3d \text{Cu} \rightarrow 3d \text{S}$, що приводить до зміцнення зв'язку метал-ліганд (фрагмент А-А, рис. 2).

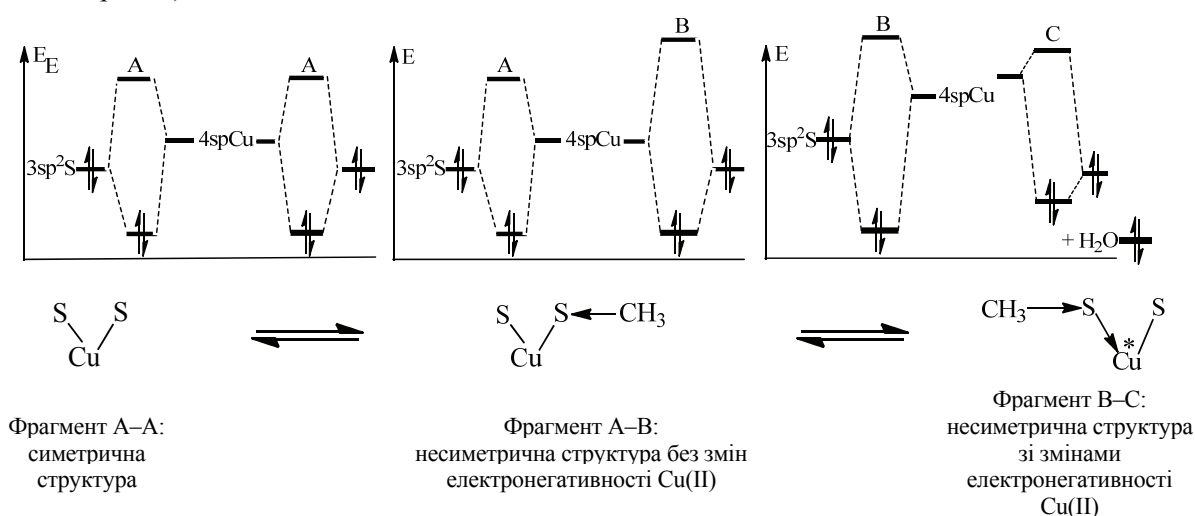


Рис. 2. Енергетична діаграма МО при утворенні транс-активного зв'язку $\text{SCH}_3 \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{S}$

Відповідно, при метилуванні по атому Сульфуру з однієї сторони збільшуються δ -донорні властивості, що приводить до зміцнення зв'язку катіон Купруму(II)—Сульфур за рахунок зменшення енергетичної щільності між взаємодіючими орбіталами за δ -донорним механізмом ($n\delta 3s^2 S - 4sp Cu$) та збільшення енергії $n\delta S$. Водночас очевидно, має підсилюватись і π -дативна взаємодія, так як при метилуванні атома Сульфуру знижується його ефективна електронегативність, що повинно привести до збільшення енергії і розміру валентних $3d$ -орбіталей атома Сульфуру (фрагмент А—В, рис. 2). Потрібно врахувати, що δ -донорна взаємодія значно ефективніша за π -дативну, тому в першому випадку має місце більше перекривання взаємодіючих орбіталей, що має вирішальний вплив на міцність зв'язку «метал-ліганд».

Аналогічним чином δ -донорна взаємодія другого неметилованого тіоамідного ліганда повинна послаблюватись через збільшення енергетичної щільності між взаємодіючими орбіталами, тобто більш сильна δ -донорна взаємодія метилованого фрагмента тіоамідного ліганда приводить до зменшення ефективності електронегативності катіона Купруму(II) і, відповідно, до збільшення енергії валентних $4sp$ орбіталей Купруму(II). Подальший гідроліз бензімідазол-2-N-феніл(S-метилізокарботіоаміду) **2** (схема (4)), можливо, навіть в складі інтермедіату **8**, можна подати як нуклеофільну взаємодію молекули води з верхніми вільними молекулярними орбіталами сполуки **2**, (фрагмент В—С, рис. 2).

Висновки

1. Досліджено регіоселективне S-метилування диметилсульфатом бензімідазол-2-N-фенілкарботіоаміду як бідентатного ліганда в складі метал-хелата купруму(II).
2. Встановлено суттєву зміну реакційної здатності тіоамідного ліганда в складі метал-хелатного вузла CuN_2S_2 на відміну від «чистого» бензімідазол-2-N-фенілкарботіоаміду.
3. Встановлено елімінування неметилованого тіоамідного ліганда метал-хелатного вузла CuN_2S_2 , що знаходиться в транс-положенні відносно S-метилованого тіоамідного ліганда метал-хелатного вузла CuN_2S_2 .
4. В рамках явища транс-ефекту вперше досліджено елімінування неметилованого тіоамідного ліганда в складі транс-координаційного вузла CuN_2S_2 . Явище транс-ефекту обґрунтовано на основі розподілу електронної густини δ - та π -молекулярних орбіталей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Кукушкин Ю. Н. Транс-влияние и изомеризация квадратно-плоскостных комплексов / Ю. Н. Кукушкин // Соросовский обзорный журнал. — 1997. — № 11. — С. 40—45.
2. Гэнгорд К. Процессы замещения лигандов / К. Гэнгорд, Г. Грей. — М.: Мир, 1969. — 157 с.
3. Basolo F. The Trans Effect in Metal Complexes / F. Basolo, R. G. Pearson // Progress in Inorganic Chemistry — 1962. — V. 4. — P. 381—453.
4. Hudson R. F. Polyelectronic perturbation treatment of chemical reactivity / R. F. Hudson, G. Klopman // Tetrahedron Lett. — 1967. — V. 8, No. 2. — P. 565—571.
5. Salem L. Intermolecular Orbital Theory of the Interaction between Conjugated Systems. I. General Theory / L. Salem // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — V. 90, No. 3. — P. 543—552.
6. Кендлин Дж. Реакции координированных соединений переходных металлов / Дж. Кендлин, К. Тейлор, Д. Томпсон. — М.: Мир, 1970. — 392 с.
7. Ранский А. П. Прямое метилирование бис(бензидазол-2-N-фенилкарботіоаміда)меди(II) / А. П. Ранский, А. Г. Панасюк // Координационная химия. — 2002. — Т. 28, № 3. — С. 229—233.
8. Ранский А. П. Внутрисферное превращение тиокарбонильной группы в карбонильную в комплексах ртути с тиоамидами / А. П. Ранский, Б. А. Бовыкин // Координационная химия. — 1994. — Т. 20, № 12. — С. 928—931.
9. Ранский А. П. Десульфуризация тиоанилидов в диметилсульфоксиде через образование комплексов с переносом заряда / А. П. Ранский, М. Ю. Вакуленко, Л. Н. Шебитченко // Вопросы химии и химической технологии. — 2002. — № 1. — С. 229—233.
10. Ранский А. П. Взаимодействие тиобензанилида с хлоридом меди(II) / А. П. Ранский, Б. А. Бовыкин, В. И. Коляда // Координационная химия. — 1991. — Т. 17, № 9. — С. 1237—1240.
11. А. с. 1121261 А СССР, МКИ С07Д 263/58. Способ получения ариламинов гетарилтиокарбонильных кислот / Бурмистров С. И., Романовская Л. Г., Ранский А. П., Машченко Т. Я. — № 3506165/23-04; заявл. 28.10.82; опубл. 30.10.84, Бюл. № 40.
12. Ранский А. П. Координационные соединения некоторых $3d$ -металлов с ароматическими и гетероциклическими тиоамидами: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01 / Ранский А. П. — Днепропетровск, 2003. — 327 с.
13. Ранский А. П. Синтез гетаренальриминнов / А. П. Ранский, Б. А. Бовыкин, Е. П. Артюхова // Украинский химический журнал. — 1988. — Т. 54, № 5. — С. 528—531.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 2.12.2014

Ранський Анатолій Петрович — д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології;
Гордієнко Ольга Анатоліївна — канд. техн. наук, доцент, кафедри хімії та хімічної технології, e-mail: olgordienko@mail.ru.

Вінницький національний технічний університет, Вінниця;

Діденко Наталія Олександрівна — старший викладач кафедри фармацевтичної хімії.

Вінницький національний медичний університет ім. М. І. Пирогова, Вінниця

A. P. Ranskyi¹
O. A. Gordienko¹
N. O. Didenko²

Trans-effect and structural changes in square planar thioamide complexes

¹Vinnytsia National Technical University;²Vinnytsia National Memorial Medical University

There was explored the regioselective S-methylation of bis(benzimidazole-2-N-phenylcarbothioamidato)copper(II) by dimethylsulfate. Within the trans-effect phenomenon the effect of eliminating of non-methylated thioamide ligand as part of the trans-coordination CuN_2S_2 unit was investigated.

Keywords: trans-effect, square planar complexes, thioamide ligands, S-methylation.

Ranskyi Anatolii P. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Head of the Chair of Chemistry and Chemical Technology;
Gordienko Olha A. — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor of the Chair of Chemistry and Chemical Technology,
 e-mail: olgordienko@mail.ru;

Didenko Natalia O. — Senior Lecturer of the Chair of Pharmaceutical Chemistry

А. П. Ранский¹
О. А. Гордиенко¹
Н. А. Диденко²

Транс-эффект и структурные преобразования в квадратно-плоскостных тиамидных комплексах

¹Вінницький національний технічний університет²Вінницький національний медичний університет ім. М. І. Пирогова

Исследовано региоселективное S-метилирование бис(бензимидазол-2-N-фенилкарбатиамидаато)меди(II) диметилсульфатом. В рамках явления транс-эффекта впервые исследовано элиминирование неметилированного тиамидного лиганда в составе транс-координационного узла CuN_2S_2 .

Ключевые слова: транс-эффект, квадратно-плоскостные комплексы, тиамидные лиганды, S-метилирование.

Ранский Анатолій Петрович — д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии;

Гордиенко Ольга Анатолієвна — канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии;**Діденко Наталія Олександрівна** — старший преподаватель кафедры фармацевтической химии