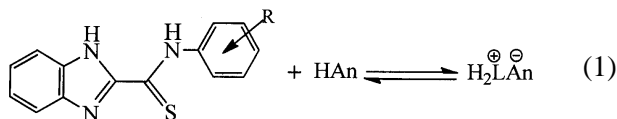


А.П.Ранський, О.А.Гордієнко, Н.О.Діденко, М.В.Євсєєва, Т.О.Процько

ВЗАЄМОДІЯ СИЛЬНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ТА ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ
З ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ ТІОАМІДАМИ

Взаємодією ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонових кислот з сильними мінеральними та органічними кислотами синтезовано відповідні солі амонієвого типу. Досліджено гідроліз отриманих сполук у водних та водно-органічних розчинах методом потенціометричного титрування, а також деякі їх фізико-хімічні властивості.

ВСТУП. Раніше [1, 2] нами були досліджені протизношувальні та антифрикційні властивості мастильних композицій на основі індустріальної оливи І-40 та аддуктів загальної формули HL·HAn. Однак повного уявлення про природу цих сполук, даних про їх синтез та виділення в індивідуальному стані на сьогодні немає. З метою усунення цієї прогалини в дослідженні хімічних властивостей гетероциклічних тіоамідів нами були синтезовані солі амонієвого типу за загальною схемою:



HL(R¹⁻⁴): R¹=H, R²=4-CH₃, R³=2-OCH₃, R⁴=4-OCH₃,

	Ia	Ib	IIa	IIb	IIc
R ¹⁻⁴	H	H	4-CH ₃	4-CH ₃	2-OCH ₃
An	ClO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
	IIIa	IIIb	IIIc	IIId	
R ¹⁻⁴	2-OCH ₃	2-OCH ₃	2-OCH ₃	2-OCH ₃	
An	ClO ₄ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	BF ₄ ⁻	
	IVa	IVb	IVc	IVd	IVe
R ¹⁻⁴	4-OCH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃
An	ClO ₄ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	BF ₄ ⁻	CCl ₃ COO ⁻

Також досліджено їх хімічні властивості в органічних та водно-органічних розчинниках.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Ариламіди бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти загальної формули C₇H₅N₂C(=S)NHC₆H₄R¹⁻⁴ (R¹=H, R²=4-CH₃, R³=2-OCH₃, R⁴=4-OCH₃) отримували за методиками, наведеними в роботі [3]. Для синтезу солей використовували сильні мінеральні та органічні кислоти, які відповідали класифікації ч.

Вміст нітрогену та сульфору в складі синтезованих сполук Іа–ІVe визначали, відповідно, методом К'ельдаля та Шенігера [4]. ІЧ-спектри цих сполук у діапазоні 4000–400 см⁻¹ реєстрували на приладі Specord 75 IR, зразки готували у вигляді таблеток з КВг. Гідроліз сполук Іа–ІVe досліджували з використанням іономіра ЭВ-74 зі скляним індикаторним електродом та хлорсрібним електродом порівняння.

N-фенілбензімідазолій-2-карботіоамід перхлорат, Іа (загальна методика). До 2.53 г (0.01 моль) *N*-фенілбензімідазол-2-карботіоаміда, розчиненого в 30 мл метилового спирту, додавали 2 мл 30 % розчину хлоридної кислоти з наступним кип'ятінням реакційної маси. Реакцію закінчували після упарювання 2/3 реакційної маси, з подальшим повільним охолодженням до кімнатної температури. При цьому випадали кристали червоно-оранжевого кольору. Осад відфільтровували на фільтрі Шотта, швидко промивали безводним метанолом (3x2 мл) та висушували на повітрі. Вихід 3.47 г (98 %). *T*_{пл} = 168–171 °С.

Інші сполуки Іb–ІVe синтезовано аналогічно. Фізико-хімічні характеристики всіх сполук наведено в табл. 1.

Гідроліз синтезованих сполук Іа–ІVe при дії водного або водно-спиртового розчину (загальна методика). До 50 мл водно-метанольного розчину (1:1) додавали 3.53 г (0.01 моль) *N*-фенілбензімідазолій-2-карботіоамід перхлорату і при перемішуванні за кімнатної температури витримували реакційну масу протягом 15–120 хв. Реакційну масу відфільтрували, фільтрат титрували 0.1 М розчином NaOH.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Взаємодія тіоамідів із дослідженими сильними мінеральними

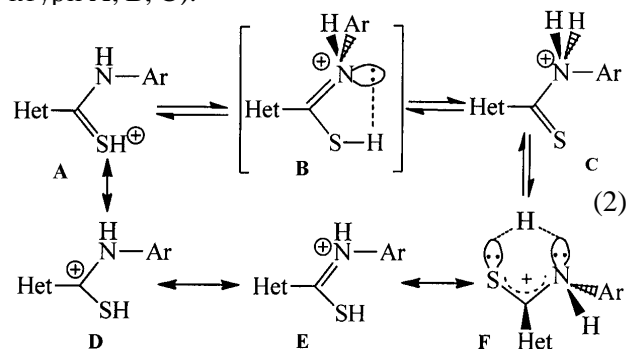
Т а б л и ц я 1

Фізико-хімічні властивості синтезованих сполук Ia–IVe

Сполука	Назва сполуки	$T_{пл}$, °C	Знайдено, %		Брутто-формула	Розраховано, %		Вихід, %	
			N	S		N	S		
Ia	<i>N</i> -фенілбензімідазолій-2-карботіоамід перхлорат	168–171	11.42	8.61	$C_{14}H_{12}ClO_4N_3S$	11.88	9.06	98	
		нітрат	>98 *	17.40	9.74	$C_{14}H_{12}O_3N_4S$	17.71	10.13	95
IIa	<i>N-p</i> -толілбензімідазолій-2-карботіоамід перхлорат	216–218	10.92	8.24	$C_{15}H_{14}ClO_4N_3S$	11.42	8.72	91	
		хлорид	246–247	13.31	10.18	$C_{15}H_{14}ClN_3S$	13.83	10.55	95
		нітрат	112–114	16.75	9.25	$C_{15}H_{14}O_3N_4S$	16.96	9.70	94
IIIa	<i>N-o</i> -анізілбезімідазолій-2-карботіоамід перхлорат	187–189	10.76	7.99	$C_{15}H_{14}ClO_5N_3S$	10.95	8.35	80	
		хлорид	215–217	12.84	9.64	$C_{15}H_{14}ClON_3S$	13.14	10.02	77
		нітрат	174–175	16.21	9.11	$C_{15}H_{14}O_4N_4S$	16.18	9.26	68
		тетрафторборат	150–152	10.89	8.72	$C_{15}H_{14}F_4ON_3SB$	11.32	8.64	76
IVa	<i>N-p</i> -анізілбензімідазолій-2-карботіоамід перхлорат	201–202	10.61	8.08	$C_{15}H_{14}ClO_5N_3S$	10.95	8.35	88	
		хлорид	233–235	12.76	9.59	$C_{15}H_{14}ClON_3S$	13.14	10.02	82
		нітрат	>90 *	15.67	8.98	$C_{15}H_{14}O_4N_4S$	16.18	9.26	65
		тетрафторборат	215–217	11.19	8.17	$C_{15}H_{14}F_4ON_3SB$	11.32	8.64	58
		трихлорацетат	158–159	9.03	6.95	$C_{17}H_{14}Cl_3O_3N_3S$	9.41	7.18	90

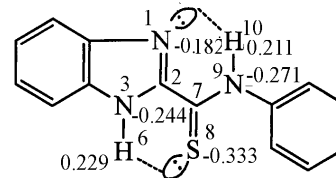
* Температура плавлення з розкладом сполуки.

кислотами супроводжується прототропною таутомерією, яка пов'язана з переміщенням в молекулі електронів та “надлишкового” протону (структури A, B, C):



При цьому структури A і C розглядали як продукти, відповідно, S- та N-протонування, а структуру B — як інтермедіат таутомерного перетворення $A \rightleftharpoons C$. Крім цього, для структури A можна навести ряд граничних мезомерних структур (D, E). На схемі (2) наведено чітке розмежування між реально існуючими таутомерними формами A і C та гіпотетичними граничними структурами D і E. Однак як для структур A і C, так і для структур D і E можна навести “проміжну”,

реально існуючу структуру F, що містить делокалізований протон мінеральної кислоти на π -*p*-супраженій системі тіоамідного фрагмента. Очевидно, що складні ІЧ-спектри отриманих солей амонієвого типу визначаються саме такою взаємодією протону сильної мінеральної кислоти з нуклеофільними центрами гетероциклічного тіоаміда. Нижче показано розподіл π -електронної густини в молекулі аніліда бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти HL¹ (дані квантово-хімічних розрахунків методом MNDO в наближенні Хюккеля (MOX) [3]):



Так, потенційними центрами протонування тіоаміда HL¹ сильними мінеральними кислотами є атоми нітрогену бензімідазольного фрагменту N¹ і N³, атом нітрогену N⁹ та сульфур S⁸ тіоамідної групи. Однак можливість утворення внутрішньофрагментарної таутомерії $N^1-H^6 \rightleftharpoons N^3-H^6$ бензімідазольного фрагменту та внутрішньо-

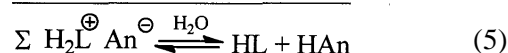
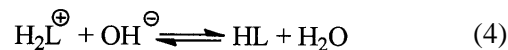
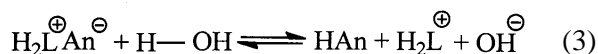
водневого зв'язку N¹...H¹⁰ і S⁸...H⁶ передбачає мінімальну можливість протонування нуклеофільних центрів N¹ і N³ з урахуванням як π-зарядів на цих атомах, так і просторових (стеричних) факторів. Між тим –C(=S)NH– (тіоамідна група) має площинну будову (–C_{sp²}=S_{sp²}) [5–7] і при протонуванні атома нітрогену N⁶ останній набуває тетраедричної форми, що характерна для солей амонієвого типу (структура F).

Будову отриманих сполук Ia–IVe досліджували методом ІЧ-спектроскопії з урахуванням того, що непротоновані гетероциклічні тіоаміди (HL¹–HL⁴) мають валентні коливання тіоамідної групи ν(N–H) середньої інтенсивності в області 3356–3256 см^{–1}, слабкі — ν(N–H) гетероциклічного фрагменту 3090–3060 см^{–1} та складні — спряженої тіоамідної групи, які інтерпретували як коливання B-, D- і E-смуг [8] (табл. 2). Протонування досліджених тіоамідів HL (R^{1–4}) викликає суттєву зміну їх ІЧ-спектрів, перш за все, в області 3460–2530 см^{–1} (табл. 3). Крім того, протонування спряженої тіоамідної групи приводить, як і у інших спряжених органічних молекул [3, 8], до зменшення довжини зв'язку і частоти її коливань.

У сполуках Ia–IVe (структура F) відмічали валентні симетричні та асиметричні коливання в області 3485–3000 см^{–1}, характерні для солей амінів, а також дуже сильні валентні коливання зв'язку N–H в області 1385–1375 см^{–1} (B-смугою). При цьому чіткі окремі коливання в об-

ласті 3480–3240 см^{–1} належать амонієвому фрагменту, тоді як слабкі розмиті коливання в області 3200–3000 см^{–1} — делокалізованому протону на π-р спряженій системі тіоамідного фрагмента. Останній факт підтверджується тим, що в області 2840–2590 см^{–1} виникає ряд слабких, як правило, уширених, валентних симетричних і асиметричних коливань, характерних для частково протонованого тіокарбонільного фрагменту. Крім того, хлорид-аніону не пригнічує ІЧ-коливання в дослідженій області, тоді як нітрат-аніон (сполуки IIc, IVc) має дуже сильну, чітку смугу поглинання 1380 см^{–1}, тетрафторборат-аніон (сполука IIIд) — дуже сильну смугу поглинання 1090 см^{–1}, а перхлорат-аніон (сполуки IIa, IVa) — дуже сильні коливання в області 1118–1100 см^{–1} [9]. Отже, аналіз ІЧ-спектрів синтезованих сполук свідчить, що при взаємодії гетероциклічних тіоамідів з сильними кислотами утворюються солі амонієвого типу.

Гідроліз синтезованих амонієвих солей Ia–IVe у водних або водно-спиртових розчинах досліджували за загальною схемою:



Згідно до схеми (5) в результаті гідролізу утворюється сильна кислота HAn, концентрацію

Т а б л и ц я 2

ІЧ-спектри деяких тіоамідів загальної формули C₇H₅N₂C(=S)NHC₆H₄R

Сполука	Замісник R	ν(N–H), см ^{–1}		–C(=S)NH–група, см ^{–1}						Інші коливання, см ^{–1}
		тіоамідна група	гетероциклічний фрагмент	B-смугою		D-смугою		E-смугою		
				C=N	N–H	C–N	C=S	C=S	C–N	
HL ¹	H	3356 ср 3256 ср	3060 сл	1597 с 1540 с 1497 с	1384 д.с 1310 ср	1216 сл	1168 ср 1076 д.с	948 ср 900 ср	754 с 734 с	1618, 1738, 1028, 688, 640, 492
HL ²	4-CH ₃	3340 ср 3267 ср	3067 сл	1590 ср 1550 д.с	1380 д.с 1313 ср	1280 сл	1183 ср 1076 д.с	896 ср	789 с 740 д.с	2915, 1669, 1160, 1140, 668, 611, 494
HL ⁴	4-OCH ₃	3287 ср	3065 сл	1525 с 1500	1380 ср 1360	1255 сл	1175 ср 1070	953 ср 824	750	3000, 1760, 1175, 1028, 687

П р и м і т к и. B-смугою (C=N + N–H), D-смугою (C–N + C=S), E-смугою (C=S + C–N) з більшим внеском N–H-, C–N- і C=S-групи відповідно. Інтенсивність коливань: д.с — дуже сильна; с — сильна; ср — середня; сл — слабка.

Т а б л и ц я 3

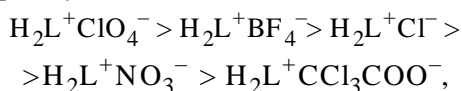
ІЧ-спектри деяких солей амонієвого типу загальної формули $H_2L^{\oplus}An^{\ominus}$, cm^{-1}

Спо-лука	$\nu_{as} >NH_2^+$ $\nu_s >NH_2^+$	$\nu_{as} >C=S-H$ $\nu_s >C=S-H$	-C(=S)NH-група						Інші коливання, cm^{-1}
			B-смуґа		D-смуґа		E-смуґа		
			C=N	N-H	C-N	C=S	C=S	C-N	
Ів	3475 ср 3200 сл 3014 с.розм	2700 сл 2615 с.ш	1500 с	1380 д.с	1283 сл	1180 ср 1066 ср	940 с 814 д.с	750 д.с	2800, 1224, 1137, 615, 500
ІVв	3480 ср 3200 сл 3028 с.розм	2680 сл 2590 с.ш	1507 д.с	1385 д.с	1295 с 1250 д.с	1163 д.с 1070 ср	940 с 826 д.с	750 с	2820, 1140, 1028, 616, 514, 500
Ів	3266 сл 3000 ср.розм	2720 сл 2600 сл.ш	1500 ср	1375 д.с	1200 с	1140 ср 1065 сл	944 ср 700 с	750 с	2780, 1550, 1424, 1206, 620, 470
Іс	3280 ср 3080 сл.розм	2720 сл 2620 сл	1610 д.с	1380 д.с	1190 ср	1136 ср 1028 ср	945 с 805 с	733 д.с	2900, 1257, 1110, 1035, 714, 616, 580, 490
ІVс	3268 ср 3010 сл.розм	2682 сл	1505 д.с	1380 д.с	1250 д.с	1173 сл	830 ср	745 ср	2837, 1300, 1570, 1430, 1140, 1062, 620, 520, 500
Іа	3240 ср 3100 ср.розм	2725 сл	1515 с	1375 д.с	1210 сл	1136 с 1100 д.с 1030 с	910 сл 800 ср	736 д.с 620 д.с	2970, 1445, 1310, 720, 675, 490
ІVa	3305 ср 3055 сл.розм	2840 сл	1610 д.с 1520 ср 1500 с	1380 ср	1264 д.с	1160 д.с 1138 д.с 1118 д.с	944 ср 833 с	760 ср 625 ср	1430, 1400, 1300, 312, 485
ІІd	3310 ср 3112 сл.розм	2840 сл 2710 сл 2630 сл	1525 сл	1380 ср	1260 с	1120 с 1090 д.с	950 ср 840 сл	750 с	2950, 1470, 1440, 1316, 1290, 620, 540, 496

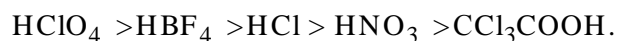
Примітки. д.с — дуже сильна; с — сильна; ср — середня; сл — слабка; с.розм — сильна розмита; ср.розм — середня розмита; сл.розм — слабка розмита; с.ш — сильна широка; сл.ш — слабка широка.

якої визначали методом кислотно-основного титрування з потенціометричним визначенням точки еквівалентності (рисунок).

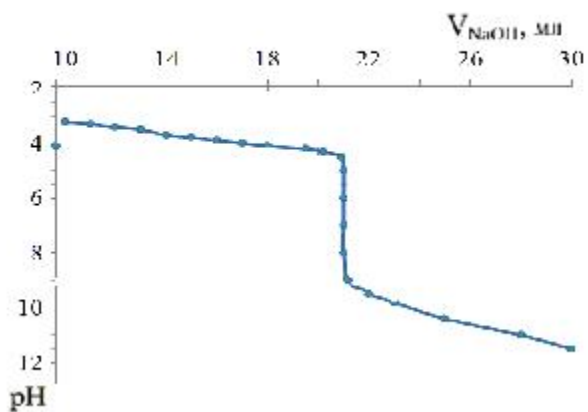
Проведені дослідження дозволяють розмістити отримані солі з урахуванням їх кислотної складової у такий ряд за зменшенням стійкості до гідролізу:



що співпадає з рядом зменшення сили самих кислот:



Таким чином, встановлено, що гетероциклічні тіоаміди мають слабо основні властивості і при дії на них сильних мінеральних або органіч-



Крива кислотно-основного титрування кислот HAn.

них кислот утворюють солі амонієвого типу, які виділяються при упарюванні реакційної маси.

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие гетероциклических тиоамидов с сильными минеральными и органическими кислотами. Анализ ИК-спектров синтезированных соединений, которые выделяются при упаривании реакционной массы, свидетельствует, что при взаимодействии гетероциклических тиоамидов с сильными кислотами образуются соли аммониевого типа. Рассмотрены возможные прототропные таутомерные и мезомерные формы солей $H_2L^{\oplus}An^{\ominus}$. Методом потенциометрического титрования установлено, что стойкость к гидролизу синтезированных соединений зависит от силы кислот, анионы которых входят в состав солей.

SUMMARY. The interaction of heterocyclic thioamides with strong mineral and organic acids was studied. Analysis of the IR spectra of the synthesized compounds, obtained by evaporation of the reaction mixture, indicates that the interaction of heterocyclic thioamides with a strong acid forms ammonium type salts. The possible prototropic tautomeric and mesomeric forms of $H_2L^{\oplus}An^{\ominus}$ salts were considered. By using the potentiometric titration it was found that the resistance to

hydrolysis of the synthesized compounds depends on the strength of acids whose anions are included in the composition of the salts.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Ранський А.П., Бойченко С.В., Гордієнко О.А. та ін.* Композиційні мастильні матеріали на основі тиоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання. -Вінниця: ВНТУ, 2012.
2. *Ранський А.П., Гордієнко О.А.* // Проблеми трибології. -2012. -№ 1. -С. 55—61.
3. *Ранський А.П.* Дис. ... докт. хим. наук. -Днепропетровск, 2003.
4. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
5. *Walter W., Becker R.F.* // Liebig's Ann. Chem. -1969. -727.- S. 71—80.
6. *Geiger W.* // J. Sulfur. Chem. -1972. -2, № 3.- P. 191—196.
7. *Mirek I, Kawalek B.* // Tetrahedron. -1970. -26, № 8. -P. 1261—1265.
8. *Jensen K.A., Nielsen P.H.* // Acta chem. scand. -1966. -20, № 3. -P. 597—629.
9. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.