

СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II), КОБАЛЬТУ(II) ТА ЦИНКУ З О-, S-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИМИ ОСНОВАМИ ШИФФА

¹ Вінницький державний педагогічний університет ім. Михайла Коцюбинського

² Вінницький національний технічний університет

Анотація

Здійснена О-, S-функціоналізація основ Шиффа шляхом використання, відповідно, салицилового альдегіду, елементарної сірки та ароматичних амінів з отриманням 2-гідроксизаміщених основ Шиффа та ароматичних тіоамідів. На основі отриманих лігандів синтезовані координаційні сполуки купруму(II), кобальту(II) та цинку, склад та будову яких досліджено елементним аналізом та методами ІЧ-спектроскопії.

Ключові слова: основи Шиффа, тіоаміди, комплексні сполуки купруму(II), кобальту(II), цинку

Abstract

It has been carried out O-, S-functionalization of Schiff bases by using respectively salicylic aldehyde, elemental sulfur and aromatic amines with an obtaining of 2-hydroxy-substituted Schiff bases and aromatic thioamides. Based on obtained ligands the coordination compounds of copper(II), cobalt(II) and zinc have been synthesized, their composition and structure have been examined by elemental analysis and IR-spectroscopy.

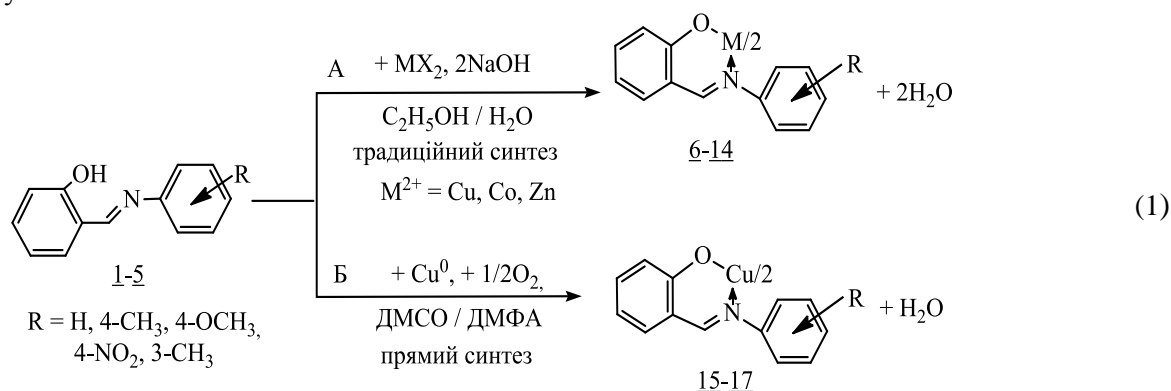
Keywords: Schiff bases, thioamides, coordination compounds of copper(II), cobalt(II), zinc

Вступ

Сучасний молекулярний дизайн координаційних сполук 3d-металів з азометинами/ основами Шиффа різного заміщення включає варіативні комбінації органічних замісників (аліфатичних, ароматичних, гетероциклічних) біля зв'язку $-\text{CH}=\text{N}-$, що містять різні О-, N-, S-координаційні центри і утворюють відповідні метал-хелати як стандартної (класичної), так і нестандартної будови. У зв'язку з вище зазначеним основи Шиффа залишаються ефективними лігандними системами при вирішенні теоретичних завдань координаційної хімії [1 – 3] та практичних завдань хімічної технології [4 – 7].

Результати дослідження

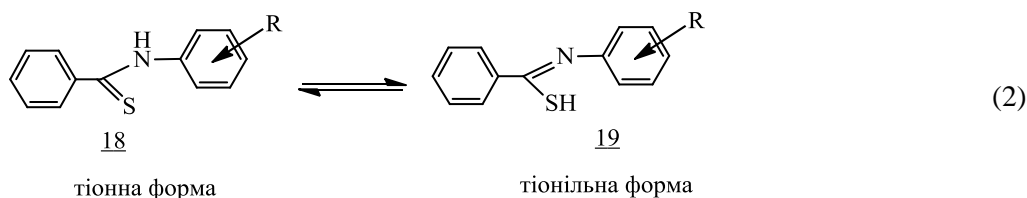
На схемі (1) подано досліджений нами класичний синтез координаційних сполук 3.23-3.34 деяких 3d-металів з використанням О-функціоналізованих основ Шиффа традиційним та прямим методами синтезу:



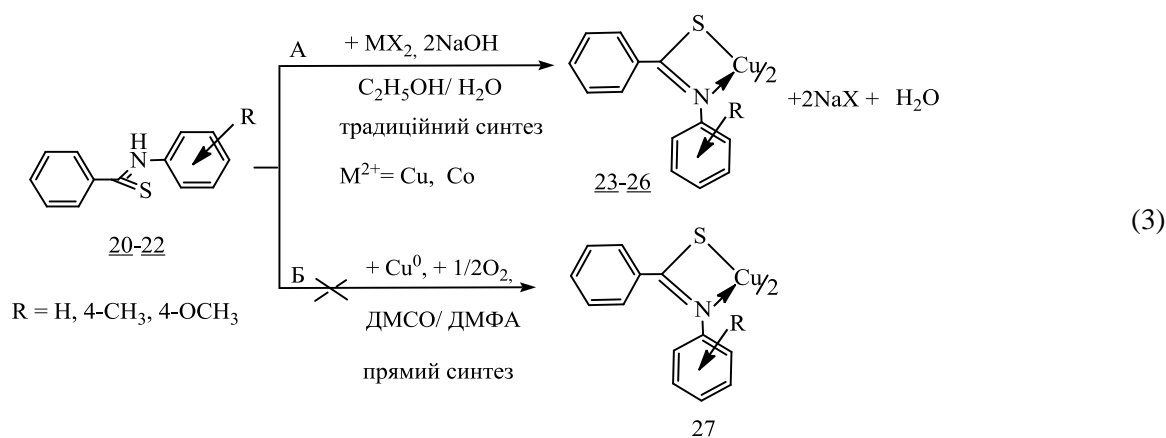
При цьому, О-функціоналізація основ Шиффа полягала у використанні на першій стадії синтезу основ Шиффа салицилового альдегіду та утворенні бідентатних основ Шиффа 1-5. Підвищення комплексоутворюючої здатності основ Шиффа 1-5 пов'язували з їх депротонуванням, утворенням аніонної структури та кінцевих метал-хелатів 15-17, 6-14 у випадку використання, відповідно, прямого або традиційного методів синтезу.

Утворення стійких метал-хелатів пояснюється реалізацією хелатного ефекту. При цьому утворюються бідентатні координаційні сполуки з двома шестичленними циклами. Склад та будову координаційних сполук 6-17 досліджували елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією.

S-функціоналізація лігандів полягала у введенні атома сульфуру по азометиновому зв'язку ($-\text{CH}=\text{N}-$) раніше синтезованих основ Шиффа модифікованою реакцією Вільгеродта-Кіндлера. Наявність тіон-тіольної таутомерії для ароматичних тіоамідів та можливість їх існування в реакційній масі при проведенні реакції комплексоутворення в формі 18 і 19 дозволяє розглядати їх як бідентатні органічні ліганди, що було досліджено та підтверджено в роботі [8]:



Сама реакція комплексоутворення з використанням традиційного та прямого методів синтезу може бути наведена наступною загальною схемою:



Необхідно відмітити, що у випадку отримання комплексної сполуки біс(бензаль-п-толуїдіто)купруму(II), (сполука 27) методом прямого синтезу, спроба закінчилась невдачею. Комплекси 23-26 з ароматичними тіоамідами та солями деяких 3d-металів були отримані з гарними виходами 76-95% мас з використанням традиційного методу синтезу. Склад та будову координаційних сполук 23-26 досліджували елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією.

Висновки

1. Синтезовані та використані як ліганди в реакції комплексоутворення 8 O-, S-функціоналізованих основ Шиффа.
2. Традиційним методом з використанням солей деяких 3d-металів та O-, S-функціоналізованих основ Шиффа у водно-органічних розчинах синтезовано 15 координаційних сполук, склад і будову яких досліджено, відповідно, елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гарновский А. Д. Рациональный дизайн координационных соединений металлов с азометиновыми лигандами. Успехи химии / А. Д. Гарновский, И. С. Васильченко – 2002. – Т. 71, № 11. – С. 1065-1089.
2. Молекулярный дизайн координационных соединений азометинов. Координац. Химия / [Гарновский А. Д., Бурлов А. С., Васильченко И. С. и др.] – 2010. – Т. 36, № 2. – С. 83-98.
3. Гарновский А. Д. Направленный синтез, строение, люминесцентные, магнитные и трибохимические свойства координационных соединений азометинов / [А. Д. Гарновский, А. И. Ураев, Е. В. Коршунова] // Вестник Южного научного центра. – Т. 10, № 3. – С. 35-53.
4. Кужаров А. С. Трибохимические возможности координационных соединений меди при трении бронзы по стали / [А. С. Кужаров, В. Э. Бурлакова, Е. Г. Задощенко и др.] // Трение и износ. – 2005. – Т. 26, № 6 – С. 628-637.
5. Чигаренко Г. Г. Влияние химического строения координационных соединений переходных металлов на смазочные характеристики / [Г. Г. Чигаренко, А. Г. Пономаренко, А. С. Бурлов и др.] // Трение и износ – 2006. – Т. 27, № 2 – С. 225-231.

6. Чигаренко Г. Г. Эффективные присадки на основе азометиновых координационных соединений переходных металлов / [Г. Г. Чигаренко, И. С. Васильченко, А. И. Ураев] // Трение и износ. – 2007. – Т. 28, № 4. – С. 397-402.
7. Трибохимически активные хелаты салицилидениминов / [А. Д. Гарновский, А. С. Бурлов, К. А. Лысенко и др.] // Координационная химия – Т. 35, № 2. – 2009. – С. 122-129.
8. Ранский А. П. Координационные соединения некоторых 3d-металлов с ароматическими и гетер. тиаамидами : дис. ... докт. хим. наук : 02.00.01. – Днепропетровск, 2003. – 334 с.

Волянська Юлія Володимирівна – студентка групи МХБ, Природничо-географічний факультет, Вінницький державний педагогічний університет ім. Михайла Коцюбинського, м. Вінниця

Ранський Анатолій Петрович – доктор хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, email: ranskiy@gmail.com

Volyanska V. Yulia – student, Natural and geographical faculty, Vinnytsia Mykhailo Kotsiubynskyi State Pedagogical University, Vinnytsia

Anatoliy P. Ranskiy – Dr. Sc. (Chem.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, email: ranskiy@gmail.com