

СИНТЕЗ ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) НА ОСНОВІ АРИЛАМІДІВ БЕНЗІМІДАЗОЛ-2-ТІОКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ І ТРИГАЛОГЕНКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Вінницький національний технічний університет

Анотація

Синтезовані змішанолігандні комплексні сполуки купруму(II) на основі ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонОВОЇ кислоти і тригалогенкарбонОВИХ кислот. Встановлено їх склад, будову та досліджено можливе практичне використання як перспективних додатків до індустриальних оливо.

Ключові слова: комплексні сполуки купруму(II), тіоаміди, галогенкарбонОВІ кислоти

Abstract

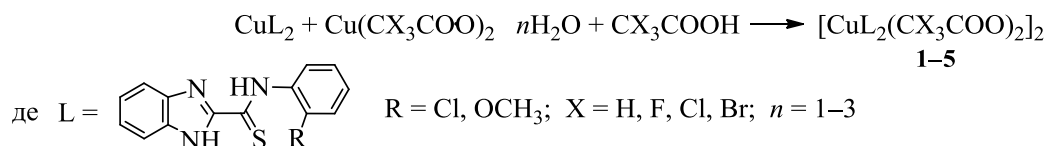
Mixed-ligand complex compounds of Copper(II) based on arylamides of benzimidazole-2-thiocarboxylic acid and trihalogenecarboxylic acids have been synthesized. Their composition and structure have been established and studied possible practical use as perspective additives for industrial oils.

Keywords: complex compounds of Copper(II), thioamides, halogenecarboxylic acids

Координаційні сполуки металів з ароматичними і гетероциклічними тіоамідами володіють низкою цінних функціональних властивостей: каталітичними, біологічними, триботехнічними та іншими [1]. Так, встановлено [2], що при введенні комплексних сполук купруму(II) на основі гетариламідів, як додатків, до складу індустриальних оливо, значно покращуються протизношувальні і антифрикційні властивості останніх.

Нами синтезовані змішанолігандні комплексні сполуки купруму(II) на основі ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонОВОЇ кислоти і тригалогенкарбонОВИХ кислот як перспективні протизношувальні та антифрикційні добавки до індустриальних оливо. Можливість їх використання в цій якості ґрунтується на наявності в їх структурі тригалогенметильних радикалів, а також можливого підсилення їх експлуатаційних характеристик за рахунок синергізму та наявності в їх структурі тіоамідного ліганду.

Як вихідні сполуки для синтезу змішанолігандних комплексів використовували метал-хелати купруму(II) на основі N-о-хлорфенілбензімідазол-2-карботіоаміду або N-о-аназілбензімідазол-2-карботіоаміду, тригалогенацетати купруму(II) та тригалогенкарбонОВІ кислоти. Координаційні сполуки купруму(II) на основі ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонОВОЇ кислоти і тригалогенкарбонОВИХ кислот отримували за схемою

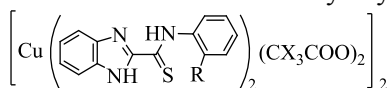


Склад синтезованих сполук 1–5 доводили елементним аналізом (табл. 1), а їх будову – ІЧ-спектроскопією.

В ІЧ-спектрах синтезованих сполук наявні інтенсивні валентні коливання $\nu(\text{NH})$ в інтервалі 3115–3020 cm^{-1} , характерні для N–H зв'язку гетероциклічного фрагмента. Валентні коливання $\nu(\text{C}=\text{N})$ бензімідазольного фрагмента спостерігали у вигляді середньо інтенсивної смуги коливань в інтервалі 1635–1610 cm^{-1} . При інтерпретації ІЧ-спектрів змішанолігандних комплексних сполук фіксували три характеристичні смуги поглинань – «В»-смуга (в інтервалі 1602–1420 cm^{-1}); «D»-смуга (в інтервалі 1330–1110 cm^{-1}) і «Е»-смуга (в інтервалі 970–740 cm^{-1}). Для координаційних сполук 1–4 характерним є наявність в ІЧ-спектрах інтенсивних смуг поглинання з максимумом в інтервалі 1670–1663 cm^{-1} , а

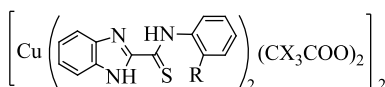
також в інтервалі 1196–665 см⁻¹, що відносяться, відповідно, до валентних коливань карбоксильної та тригалогенметильної групи.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні властивості комплексних сполук купруму(II) загальної формули



| Сполука | R | X | Колір кристалів | Вихід, % | T _{пл.} (з розкл.), °C | Знайдено, % | | | Брутто-формула | Вирахувано, % | | |
|---------|--------------------|----|-------------------|----------|---------------------------------|-------------|------|------|--|---------------|------|------|
| | | | | | | N | S | Cu | | N | S | Cu |
| 1 | o-OCH ₃ | Cl | зелений | 90,3 | 245 – 250 | 8,92 | 6,41 | 6,31 | C ₆₈ H ₅₂ Cl ₁₂ N ₁₂ O ₁₂ S ₄ Cu ₂ | 8,80 | 6,70 | 6,70 |
| 2 | o-Cl | F | світло-коричневий | 87,7 | 245 – 256 | 9,54 | 7,26 | 7,62 | C ₆₄ H ₄₀ Cl ₄ F ₁₂ N ₁₂ O ₈ S ₄ Cu ₂ | 9,71 | 7,40 | 7,40 |
| 3 | o-Cl | Cl | зелений | 90,5 | 250 – 254 | 8,49 | 6,88 | 6,77 | C ₆₄ H ₄₀ Cl ₁₆ N ₁₂ O ₈ S ₄ Cu ₂ | 8,71 | 6,64 | 6,64 |
| 4 | o-Cl | Br | темно-зелений | 91,7 | 218 – 224 | 6,46 | 5,04 | 5,12 | C ₆₄ H ₄₀ Cl ₄ Br ₁₂ N ₁₂ O ₈ S ₄ Cu ₂ | 6,82 | 5,20 | 5,20 |
| 5 | o-Cl | H | зелений | 92,0 | 220 – 226 | 10,8 9 | 8,22 | 8,58 | C ₆₄ H ₅₂ Cl ₄ N ₁₂ O ₈ S ₄ Cu ₂ | 11,10 | 8,45 | 8,45 |

Таблиця 2 – ІЧ-спектри комплексних сполук купруму(II) загальної формули



| Сполука | R | X | ν(NH), см ⁻¹ | | Коливання групи C(=S)NH, см ⁻¹ | | | ν(C=N) _{ret.} , см ⁻¹ | ν(COO ⁻), см ⁻¹ | ν(CX ₃), см ⁻¹ |
|---------|--------------------|----|-------------------------|--------------------|---|------------------|------------------------|---|--|---------------------------------------|
| | | | C(=S)NH | NH _{ret.} | смуга «B» | смуга «D» | смуга «E» | | | |
| 1 | o-OCH ₃ | Cl | 3380ср 3210ср | 3060ср | 1602с 1500с 1460с | 1325с 1170ср | 960ср 790сл 740с | 1635ср | 1670с | 830с |
| 2 | o-Cl | F | 3280с 3200с | 3115с 3060с | 1567ср 1492ср 1440ср | 1320ср 1280ср | 946ср 765ср 745с | 1610ср | 1670с | 1196с 1147ср |
| 3 | o-Cl | Cl | 3370 3200 | 3020с | 1570ср 1440ср | 1330ср 1150ср | 970ср 740с | 1615ср | 1670с | 833с |
| 4 | o-Cl | Br | 3150 3020 | 3100с 3050ср | 1575ср 1440ср | 1330с 1120ср | 950ср 745с | 1615ср | 1663с | 665ср |
| 5 | o-Cl | H | 3205 3050 | 3020ср | 1550ср 1420ср | 1305ср 1110сл | 950ср 740с | 1630 | 1665с | 826с |

Синтезовані сполуки були досліджені в складі мастильних композицій на основі індустріальної оливи I-40A. Встановлено, що введення метал-хелатів [Cu(HL)₂(CX₃COO)₂]₂ в концентрації 0,15–0,25 % мас. суттєво покращує експлуатаційні характеристики базової оливи: коефіцієнт тертя зменшується у 1,7–5,8 рази, а зношення – в 2,0–7,5 рази, що дає можливість розглядати синтезовані змішанолігандні комплексні сполуки купруму(II) на основі ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти і тригалогенкарбонових кислот як перспективні добавки до індустріальних оливи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ранський А. П. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами : дис. ... докт. хім. наук : 02.00.01 / Ранський А. П. – Дніпропетровськ, 2003. – 327 с.
2. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання / за заг. ред. А. П. Ранського. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 325 с.

Гордієнко Ольга Анатоліївна – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, email: olha.hordienko@gmail.com

Ранський Анатолій Петрович – доктор хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет

Olga A. Gordienko – Ph.D. (Eng.), Docent, Associate Professor at the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, email: olha.hordienko@gmail.com

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