

СИНТЕЗ, БУДОВА І ВИКОРИСТАННЯ ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ

Вінницький національний технічний університет

Анотація

Синтезовано нові координаційні сполуки купруму(II) із заміщеними тіоамідами загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL}^{6-9})_2\text{X}_2]_2$ та CuL_2^{6-9} . Досліджено реакції послідовного нуклеофільного заміщення/елімінування $\text{S}_\text{N}^1/\text{E}_1$ в октаедричному комплексі $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ та каталітичного гідролізу комплексів $[\text{Cu}(\text{HL}^{6-9})_2\text{X}_2]_2$. Досліджено триботехнічні характеристики (I_g , f_{mp}) деяких координаційних сполук як додатків до індустриальних олиव.

Ключові слова: заміщені тіоаміди, координаційні сполуки купруму(II), рентгеноструктурний аналіз, індустриальні оливи.

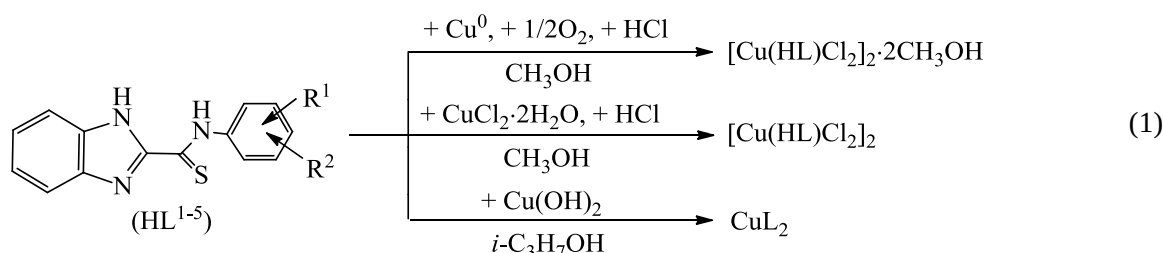
Abstract

New coordination compounds of copper(II) with substituted thioamides of the general formula $[\text{Cu}(\text{HL}^{6-9})_2\text{X}_2]_2$ and CuL_2^{6-9} have been synthesized. The consecutive reaction of nucleophilic substitution/elimination of $\text{S}_\text{N}^1/\text{E}_1$ in the octahedral complex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and catalytic hydrolysis of $[\text{Cu}(\text{HL}^{6-9})_2\text{X}_2]_2$ complexes have been investigated. The tribotechnical characteristics of some coordination compounds as additives to industrial oils have been investigated.

Keywords: substituted thioamides, copper(II) coordination compounds, XRD, industrial oil.

Вступ

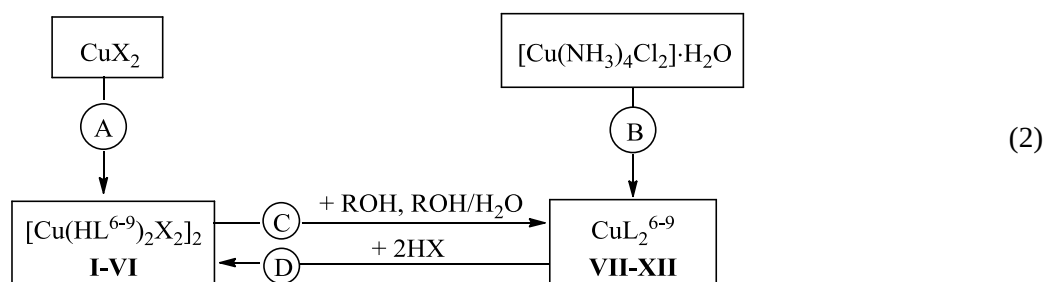
Раніше з використанням прямого [1] та традиційного [1, 2] методів синтезу були отримані та досліджені координаційні сполуки купруму(II) з ариламидами бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти за загальною схемою:



HL^1 : $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 4\text{-OC}_2\text{H}_5$; HL^2 : $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 2\text{-Cl}$; HL^3 : $\text{R}^1 = 2\text{-CH}_3$, $\text{R}^2 = 4\text{-CH}_3$; HL^4 : $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 3\text{-CH}_3$; HL^5 : $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 3\text{-CF}_3$.

При цьому, залежно від солі купруму(II) або порошкової міді, органічного розчинника та умов проведення реакції (t , τ , pH) були синтезовані та досліджені методом рентгеноструктурного аналізу координаційні сполуки загальної формули CuL_2 [2], $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ [1] та встановлена в останньому випадку їх димерна просторова будова. Вище наведені координаційні сполуки, до складу яких входять депротоновані та нейтральні тіоамідні ліганди, проявляють протизношувальні, антикорозійні, антифрикційні і антиокислювальні властивості як додатки до мастил і олив [3], а також властивості біологічно активних сполук [4, 5], що слугувало додатковим стимулом їх цілеспрямованого дослідження.

В продовження вищезазначених робіт нами були досліджені нові методи синтезу координаційних сполук та досліджено взаємні переходи $[\text{Cu}(\text{HL}^{6-9})_2\text{X}_2]_2 \rightleftharpoons 2\text{CuL}_2^{6-9}$ за наведеною схемою:



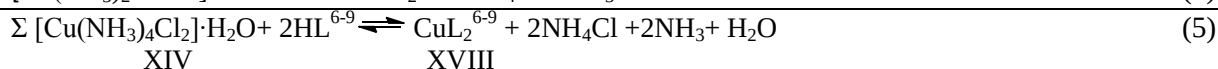
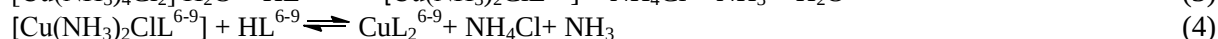
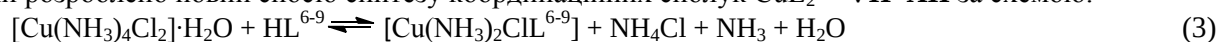
Методи A-D, бензімідазол-2-N-арилкарботіоаміди HL^{6-9} : HL^6 : R=2-CH₃, HL^7 : R=4-Br, HL^8 : R=3-CF₃, HL^9 : R=3-Br; **I**: R=2-CH₃, X=ClO₄; **II**: R=4-Br, X=ClO₄; **III**: R=3-CF₃, X=ClO₄; **IV**: R=3-Br, X=BF₄; **V**: R=4-Br, X=BF₄; **VI**: R=3-CF₃, X=BF₄; **VII**: CuL_2^6 ; **VIII**: CuL_2^7 ; **IX**: CuL_2^8 ; **X**: CuL_2^9 ; **XI**: CuL_2^7 ; **XII**: CuL_2^8 .

Мета роботи – синтез нових координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами HL^{6-9} , дослідження їх будови та встановлення можливостей взаємного переходу однієї форми координаційних сполук в іншу при хімічних перетвореннях.

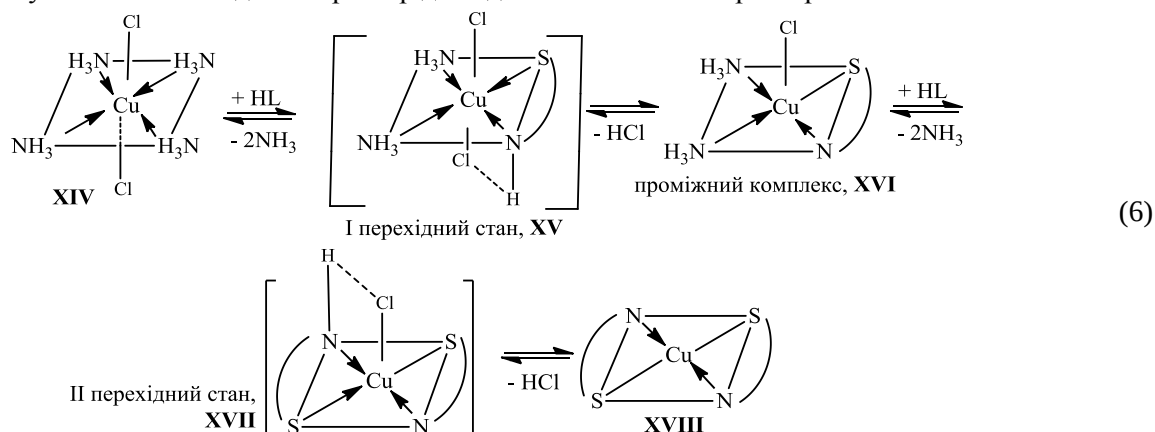
Результати та їх обговорення

Реакція послідовного нуклеофільного заміщення/елімінування $\text{S}_\text{N}^1/\text{E}_1$ в октаедричному комплексі $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (метод B)

Закономірності синтезу координаційних сполук купруму(II) з гетероциклічними тіоамідами загальної формули CuL_2 залежно від природи тіоамідного ліганду ($\text{HetC(=S)NHA}r$), органічного розчинника (ROH або ROH+H₂O), вихідної солі CuX_2 (X – кислотний залишок сильної або слабкої кислоти) та умов проведення реакції (pH середовища, t , τ) наведено в ряду робіт [2, 6]. В даній роботі нами розроблено новий спосіб синтезу координаційних сполук CuL_2^{6-9} **VII–XII** за схемою:



З врахуванням сумарного рівняння (5) можна стверджувати, що реакція проходить у дві стадії за механізмом S_N^1 нуклеофільного заміщення аміакатних лігандів (NH_3 згідно до теорії ЖМКО Пірсона – «жорстка» основа) на тіоамідний ліганд (HL^{6-9} за шкалою ЖМКО – основа середньої сили). Крім того, катіон Cu^{2+} є кислотою середньої сили, а в результаті реакції утворюються хелати CuL_2^{6-9} з транс-координаційним вузлом CuN_2S_2 , тому такий варіант реакції заміщення за механізмом S_N^1 можна було б розглядати безальтернативним. Однак, детальний аналіз отриманих результатів (реакції (3)-(5)) вказує на більш складний характер досліджених хімічних перетворень:



Реакції (схема (6)) проходять за дисоціативним механізмом послідовного нуклеофільного заміщення/елімінування $\text{S}_\text{N}^1/\text{E}_1$ через утворення проміжного $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CIL}]$ **XVI** та кінцевого CuL_2 **XVIII** комплексів, яким передують утворення, відповідно, інтермедіатів **XV** та **XVII**. Внутрішньокмплесне дегідрохлорування (β -елімінування) в інтермедіатах **XV** і **XVII** проходить швидко. Амоніак, який перед цим виділяється, зв'язує хлороводень за реакцією $2\text{HCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{NH}_4\text{Cl}$, зміщуючи рівновагу $\text{XV} \rightleftharpoons \text{XVI}$ та $\text{XVII} \rightleftharpoons \text{XVIII}$ в бік кінцевого комплексу **XVIII**.

На рис.1 наведено енергетичний профіль реакції утворення кінцевого комплексу **XVIII**, його інтермедіатів **XV** та **XVII**, відповідно, I та II перехідних станів, а також проміжного комплексу **XVI**.

Інтермедіат **XV** має високу енергію активації $\Delta G_1^\ddagger$ тому, при подальшій хімічній взаємодії, швидко реагує за наведеними реакціями (6).

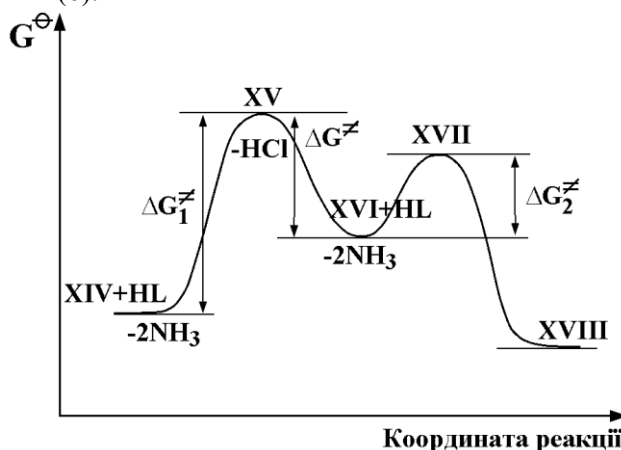


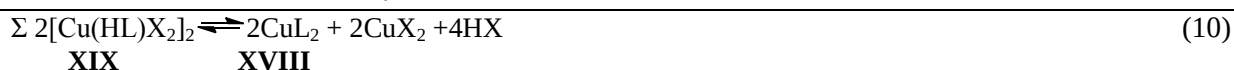
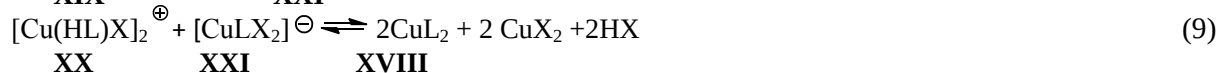
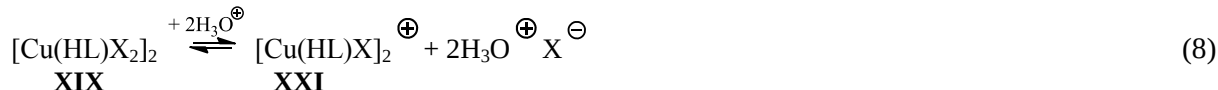
Рис. 1. Енергетичний профіль реакції утворення кінцевого комплексу CuL_2 , **XVIII**

Енергія активації утворення II перехідного стану $\Delta G_2^\ddagger \ll \Delta G_1^\ddagger$. Треба відзначити, що при хімічній взаємодії (схема (6)) змінюється і стереохімія комплексів купруму(II): **XIV**, октаедр, к.ч 6 $\rightarrow$ **XVI**, квадратна піраміда, к.ч 5 $\rightarrow$ **XVIII**, плоский квадрат, к.ч. 4, що ще раз вказує на послідовний $\text{S}_\text{N}^1/\text{E}_1$ механізм цієї реакції.

Склад і будову координаційних сполук **VII–XII**, отриманих за методом В, встановлювали елементним і рентгеноструктурним аналізом (сполука **XIII**), зустрічним синтезом (метод С) та ІЧ-спектроскопією.

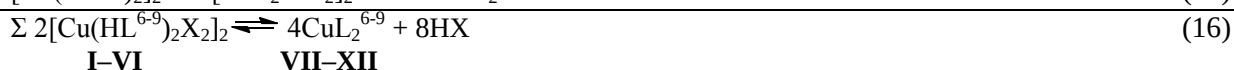
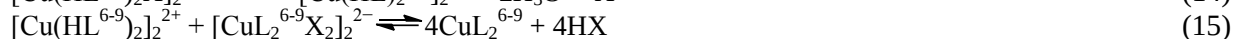
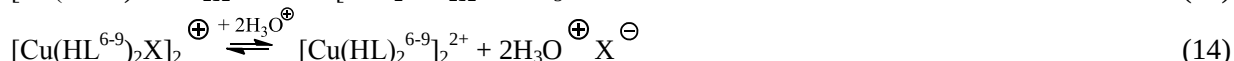
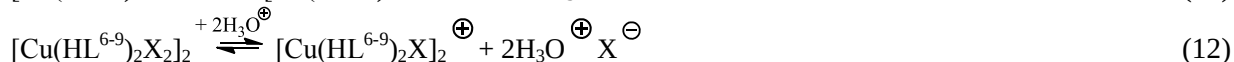
Отримання хелатів CuL_2^{6-9} каталітичним гідролізом комплексів $[\text{Cu}(\text{HL}^{6-9})_2\text{X}_2]_2$, метод С

В роботі [1] методом РСА нами була встановлена димерна будова комплексів $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$, гідроліз яких у водному або спиртово-водному середовищі проходить за наведеними реакціями [6]:



Гідроліз реакцій (7)–(9) можна розглядати як хемокаталітичний каскадний процес, в якому вода є і каталізатором, і розчинником. Необхідно відмітити, що подібні хімічні перетворення, в яких окремі каталітичні стадії перетворюються у багатостадійний каталітичний каскадний процес, наприклад, наведені реакції (7) $\rightarrow$ (8) $\rightarrow$ (9), є новим перспективним напрямком розвитку «зеленої хімії» [7, 8]. Початок такого хемокаталітичного процесу добре пояснюється концепцією ЖМКО за Пірсоном. Так, для реакції (7): при дисоціації **XIX** утворюється «жорстка» кислота $\text{H}^\oplus$ яка взаємодіє з «жорсткою» основою H_2O за реакцією: $\text{H}^\oplus + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^\oplus$.

Більш складнішим виглядає досліджений в даній роботі каскадний процес гідролізу комплексів $[\text{Cu}(\text{HL}^{6-9})_2\text{X}_2]_2$:



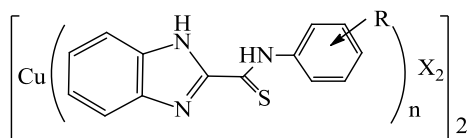
Комплекси $[\text{Cu}(\text{HL}^{6-9})_2\text{X}_2]_2$ підлягають більш глибокому гідролізу, який включає п'ять стадій (реакції (11)-(15)) та проходить за подібним механізмом гідролізу комплексів $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$, що наведені в реакціях (7)-(9).

Склад і будову координаційних сполук **VII–XII**, отриманих за методом С, встановлювали елементним і рентгеноструктурним аналізом, зустрічним синтезом (метод В) та ІЧ-спектроскопією.

Дослідження координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$ як додатків до індустриальних олив

Раніше нами [3] були досліджені триботехнічні властивості (I_g , $f_{\text{тр}}$) мастильних композицій на основі індустриальних олив (І-20, І-20А, І-40) до складу яких, як додатки, входили деякі комплекси купруму(II) з гетероциклічними тіоамідами. В продовження вище зазначених робіт нами були досліджені координаційні сполуки $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$, триботехнічні властивості яких наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Результати дослідження триботехнічних властивостей (I_g , $f_{\text{тр}}$) координаційних сполук загальної формули



Композиція	Склад мастильної композиції, %					$I_g \cdot 10^{-4}$, г	$f_{\text{тр}} \cdot 10^{-2}$
	комплекс Cu(II)			ДМФА	І-40		
	R	n	X				
1	2-CH ₃	1	ClO ₄	3,0	до 100	0,50	2,65
2	2-Cl	1	ClO ₄	3,0	до 100	0,96	1,82
3	H	2	ClO ₄	3,0	до 100	0,20	1,98
4	4-CH ₃	2	ClO ₄	3,0	до 100	0,20	1,95
5	H	1	BF ₄	3,0	до 100	2,00	7,02
6	4-CH ₃	2	BF ₄	3,0	до 100	2,00	7,00
7	H	2	CF ₃ COO	3,0	до 100	1,00	1,82
8	І-40				100	6,00	5,20

Примітка. Умови проведення дослідження: контактне навантаження – 8 МПа, $t = 25^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ год; концентрація комплексів купруму(II) в композиціях 1-6 0,05 %; в композиції 7 – 0,1 %.

Наведені в табл. 1 дані показують, що мастильні композиції до складу яких входять змішанолігандні комплекси $[\text{Cu}(\text{HL})_n(\text{BF}_4)_2]_2$, (п.5, $n = 1$; п.6, $n = 2$) мають найгірші триботехнічні властивості, що, очевидно, не пов'язано із наявністю лише атомів флуору, адже композиція п.7, що включає ліганд CF_3COO , має суттєво кращі значення I_g та $f_{\text{тр}}$. Найкращі триботехнічні властивості мають мастильні композиції (п.3,4; $n = 2$) до складу яких входять змішанолігандні комплекси $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2]_2$ з перхлоратним аніоном. При цьому необхідно зазначити, що не дивлячись на суттєвий вплив складу та будови досліджених комплексів (композиції 1-7) на триботехнічні характеристики мастильних композицій, їх використання суттєво покращує протизношувальні і антифрикційні властивості мастильних композицій порівняно із чистою оливою І-40, відповідно у 3,0-30,0 разів та у 2,0-2,9 рази. Виняток складають композиції п.п.5,6 при дослідженні яких антифрикційні властивості, навпаки, погіршуються в 1,35 рази.

Висновки

1. Синтезовані нові змішанолігандні координаційні сполуки загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL}^{6-9})_2\text{X}_2]_2$, склад і будову яких встановлено елементним аналізом і ІЧ-спектроскопією.

2. Для хелатів загальної формули CuL_2^{6-9} досліджено та запропоновано амікатний метод синтезу за механізмом $\text{S}_{\text{N}}1/\text{E}_1$ (нуклеофільне заміщення/елімінування).

3. Досліджено отримання хелатів загальної формули CuL_2^{6-9} каталітичним гідролізом змішанолігандних комплексів $[\text{Cu}(\text{HL}^{6-9})_2\text{X}_2]_2$. Запропоновано каталітичний каскадний механізм гідролізу $[\text{Cu}(\text{HL}^{6-9})_2\text{X}_2]_2$ та отримання кінцевих сполук CuL_2^{6-9} .

4. В парі тертя «бронза-сталь» досліджено триботехнічні (I_g , $f_{\text{тр}}$) характеристики мастильних композицій на основі індустриальної оливи І-40 і змішанолігандних координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$ та встановлено суттєве їх покращення порівняно з «чистою» оливою І-40.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Ranskiy A., Didenko N., Gordienko O.: Chem. Chem. Technol., 2017, 11, 11. <https://doi.org/10.23939/chcht11.01.011>.
- [2] Gordienko O., Titov T., Ranskiy A., Gumenchuk O.: Chem. Chem. Technol., 2018, 12, 176. <https://doi.org/10.23939/chcht12.02.176>
- [3] Ranskiy A., Boichenko S., Gordienko O. *et al.*: Composytsyini Mastylni Materialy na Osnovi Tioamidiv ta ich Complexnykh spoluk. VNTU, Vinnytsa 2012.
- [4] Didenko N.: Prjamij syntez koordynacijnykh spoluk kuprumu(II) z tioamidamy riznoho zamiščennja: dis. kand. chim. nauk: 02.00.01. Vinnytsa 2017.
- [5] Loginova N.: Metallokompleksy v medicine: ot dizajna k himioterapii i diagnostike. Izdatel'stvo Belorusskogo universiteta, Minsk 2006.
- [6] Ranskiy A.: Koordynacijni spoluky dejakych 3d-metaliv z aromatyčnymy ta heterocykličnymy tioamidamy: dis. dokt. chim. nauk: 02.00.01. Dnipropetrovs'k 2002.
- [7] Rodzher A. Sh.: Ros. him. zhurn., 2004, 48, 74.
- [8] Moiseev I.: Uspehi himii, 2013, 82, 616.

Ранський Анатолій Петрович – доктор хім. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Гордієнко Ольга Анатоліївна – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: olha.hordienko@gmail.com

Дідусенко Софія Русланівна – студ. групи ТЗД-22б, факультет будівництва, цивільної та екологічної інженерії, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Anatoliy P. Ranskiy – Dr. Sc. (Chem.), Professor, Professor of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia

Olga A. Gordienko – Ph.D., Docent, Associate Professor of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: olha.hordienko@gmail.com

Sofiya R. Didusenko – student, Faculty of Civil Engineering, Civil and Ecological Engineering, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia