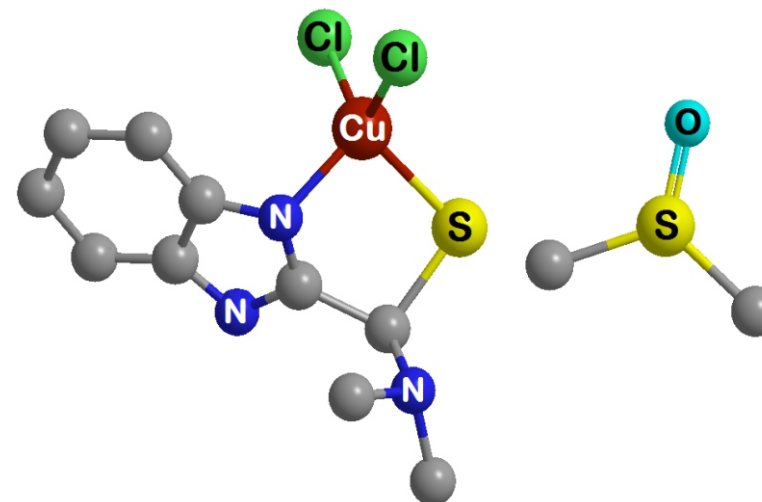


Н. О. Діденко
А. П. Ранський

ПРЯМИЙ СИНТЕЗ
КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК
КУПРУМУ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ
ТІОАМІДАМИ



Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

Н. О. Діденко, А. П. Ранський

**ПРЯМИЙ СИНТЕЗ
КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК
КУПРУМУ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ
ТІОАМІДАМИ**

Монографія

Вінниця
ВНТУ
2021

УДК 546.562.057-386

Д44

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № 7 від 24.12.2020 р.)

Рецензенти:

Г. М. Розанцев, доктор хімічних наук, професор

В. Г. Петрук, доктор технічних наук, професор

Діденко, Н. О.

Д44 Прямий синтез координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами : монографія / Н. О. Діденко, А. П. Ранський. – Вінниця : ВНТУ, 2021. – 112 с.

ISBN 978-966-641-832-9

В монографії розглянуто прямий синтез координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами у протонних та апротонних розчинниках, досліджено їхні фізико-хімічні та функціональні властивості. Встановлено вплив окисника, природи органічного розчинника, тіоамідного ліганду, умов синтезу та розроблено методики прямого синтезу координаційних сполук купруму(II) із арил- і гетарилтіоамідами. Синтезовані сполуки досліджені як потенційні добавки до індустриальних олив та регулятори росту сільськогосподарських рослин.

УДК 546.562.057-386

ISBN 978-966-641-832-9

© Н. Діденко, А. Ранський, 2021

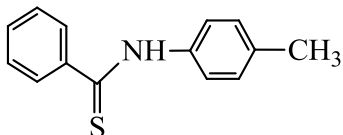
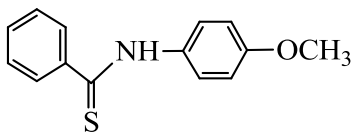
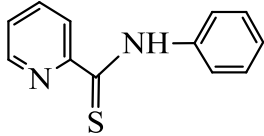
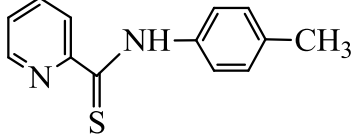
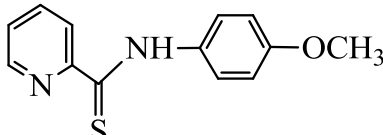
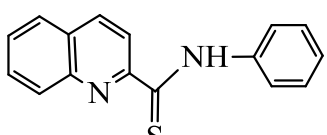
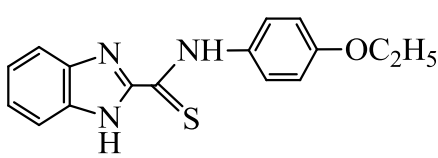
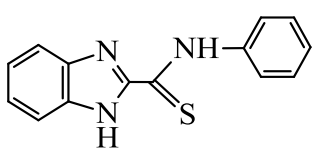
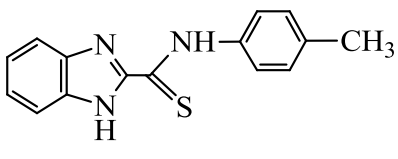
ЗМІСТ

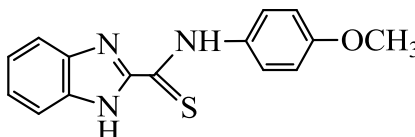
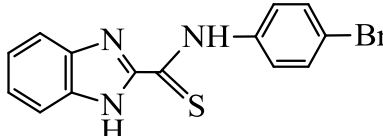
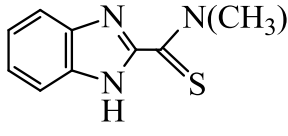
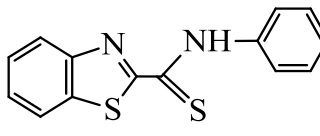
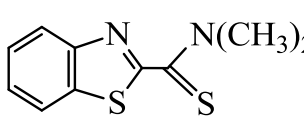
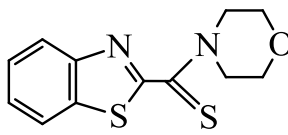
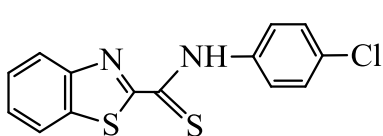
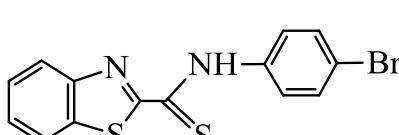
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП	8
1 ПРЯМИЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) З ОРГАНІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ ТА РОЗЧИННИКАМИ.....	10
1.1 Окиснення металеві міді системами, що містять О-, N-вмісні органічні ліганди.....	10
1.2 Окиснення металеві міді галогенами та галогеноводнями	13
1.3 Окиснення металеві міді системами, що містять хлорвмісні вуглеводні та апротонні розчинники	15
1.4 Органічні розчинники в реакціях прямого синтезу координаційних сполук купруму(II).....	19
1.5 Трибохімічний синтез координаційних сполук купруму(II) з органічними лігандами	27
1.6 Висновки.....	28
Література до розділу 1	28
2 СИНТЕЗ СПОЛУК І МЕТОДИ ЇХНЬОГО ДОСЛІДЖЕННЯ	34
2.1 Вихідні реагенти	34
2.2 Методи дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих сполук	34
2.3 Синтез заміщених тіоамідів.....	36
2.4 Методики синтезу координаційних сполук купруму(II) на основі заміщених тіоамідів	39
2.4.1 Прямий синтез координаційних сполук	39
2.4.2 Традиційний синтез координаційних сполук.....	42
2.5 Методики дослідження функціональних властивостей синтезованих сполук	43
2.5.1 Методика дослідження протизношувальних та антифрикційних властивостей в трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45».....	43
2.5.2 Методики дослідження рістрегулювальної активності синтезованих сполук	45
Література до розділу 2	45
3 СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ	47
3.1 Вплив природи окисника на утворення комплексів купруму(II) в системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio} - \text{Ox} - \text{Solv}$	47
3.1.1 Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^{9,10}) - \text{I}_2 \cdot \text{HI} - \text{CH}_3\text{OH}$...	47
3.1.2 Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^{3-11}) - \text{HCl} - \text{ROH}$	52

3.1.3 Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^9) - \text{хлорвмісний}$ вуглеводень – Solv.....	62
3.1.4 Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^{12}) - \text{CCl}_4 - \text{ДМСО}$	67
3.2 Вплив природи органічного розчинника на утворення комплексів купруму(II) в системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^3) - \text{O}_2 - \text{Solv}$	72
3.3 Вплив природи тіоамідного ліганду на утворення комплексів купруму(II) в умовах прямого синтезу.....	79
3.4 Висновки.....	81
Література до розділу 3	84
4 ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ	89
4.1 Прямий синтез координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами в трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – сталь 45».....	89
4.1.1 Дослідження трибохімічної системи «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – сталь 45»	90
4.1.2 Дослідження трибохімічних систем «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – ДМФА – сталь 45» та «бронза БрАЖ 9-4 – хелат $\text{Cu}(\text{II})$ – олива І-20А – ДМФА – сталь 45».....	93
4.2 Координаційні сполуки купруму(II) на основі заміщених тіоамідів як стимулятори росту рослин.....	96
4.3 Висновки.....	103
Література до розділу 4	104
ВИСНОВКИ	111

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

Thio	тіоаміди різного заміщення
Ox	окисник
Solv	органічний розчинник
XB	хлорвмісний вуглеводень
ДМФА	диметилформахід
ДМСО	диметилсульфоксид
АН	ацетонітрил
ДМГН	диметилгліоксим
ТХМ	тетрахлорметан
Py	піридин
PyO	піридин-N-оксид
НОАс	оцтова кислота
ІОК-3	індоліл-3-оцтова кислота
КПЗ	комплекс з перенесенням заряду
β -ДАЕТ	β -донорно-акцепторна електронотранспортна система
DN_{SbCl_5}	донорне число, кДж/моль
ВП	вибіркове перенесення
КРП	контактний рівноважний потенціал
$T_{пл}$ (з розкл.)	температура плавлення (з розкладанням)
pK_a	показник константи кислотності
I_g	зношення
$f_{тр}$	коефіцієнт тертя
ІЧ-спектроскопія	інфрачервона спектроскопія
ЯМР	ядерний магнітний резонанс
РСА	рентгеноструктурний аналіз

Умовні скорочення	Структурна формула	Хімічна назва
HL ¹		N-p-толілтіобензамід
HL ²		N-p-анізілтіобензамід
HL ³		N-фенілпіридин-2-карботіоамід
HL ⁴		N-p-толілпіридин-2-карботіоамід
HL ⁵		N-p-анізілпіридин-2-карботіоамід
HL ⁶		N-фенілхінолін-2-карботіоамід
HL ⁷		N-p-фенетиділ-бензімідазол-2-карботіоамід
HL ⁸		N-фенілбензімідазол-2-карботіоамід
HL ⁹		N-p-толілбензімідазол-2-карботіоамід

HL ¹⁰		N-р-аназілбензімідазол-2-карботіоамід
HL ¹¹		N-р-бром-фенілбензімідазол-2-карботіоамід
HL ¹²		N,N-диметил-бензімідазол-2-карботіоамід
HL ¹³		N-фенілбензтіазол-2-карботіоамід
HL ¹⁴		N,N-диметилбензтіазол-2-карботіоамід
HL ¹⁵		морфолідбензтіазол-2-тіокарбової кислоти
HL ¹⁶		N-р-хлорфенілбензтіазол-2-карботіоамід
HL ¹⁷		N-р-бром-фенілбензтіазол-2-карботіоамід

ВСТУП

Ароматичні та гетероциклічні тіоаміди є бідентатними N-, S-вмісними органічними лігандами, що легко вступають в реакцію комплексоутворення із значною кількістю 3d-металів. Цей факт визначає можливість отримання великої кількості різноманітних за своїм складом і будовою координаційних сполук із заздалегідь зазначеними каталітичними, біологічними, триботехнічними та іншими властивостями. До останнього часу зазначені координаційні сполуки отримували лише на безальтернативній основі з використанням традиційного методу синтезу взаємодією тіоамідів різної будови та солей металів в органічних або водно-органічних розчинах. Однак, за останні 40–50 років були розроблені перспективні, принципово нові методи, одним із яких є прямий метод синтезу координаційних сполук. За численними публікаціями метод прямого синтезу координаційних сполук з металевих порошків або їхніх оксидів має низку переваг, порівняно з традиційними: одностадійність, безвідходність та можливість одержання координаційних сполук, що не утворюються за звичайних умов традиційного синтезу. Згідно з цими посиланнями прямий синтез є перспективним, альтернативним традиційному методу синтезу координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами. Між тим, використання тіоамідів при отриманні координаційних сполук купруму(II) методом прямого синтезу окреслило низку недосліджених задач стосовно використання окисників різної природи, самих тіоамідів, протонних і апротонних розчинників, а також дослідження оптимальних умов проведення реакцій, що забезпечують максимальний вихід кінцевих координаційних сполук.

Таким чином, прямий синтез і дослідження властивостей координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами в органічних розчинниках різної природи розширює синтетичні можливості отримання координаційних сполук цього класу та є актуальними як в теоретичному, так і практичному відношенні. В зв'язку з цим у запропонованій роботі розроблені методики прямого синтезу координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами, методами елементного аналізу, атомно-абсорбційної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, зустрічного/традиційного синтезу та рентгеноструктурного аналізу встанов-

лено склад і будову отриманих координаційних сполук, а також досліджено їхні фізико-хімічні та функціональні властивості.

Перший розділ роботи містить узагальнені і систематизовані дані щодо прямого синтезу координаційних сполук різних металів, зокрема і міді, з O-, N-вмісними органічними лігандами в протонних та апротонних розчинниках. Відмічено, що прямий синтез координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами можна розглядати як новий, перспективний, альтернативний традиційному метод синтезу координаційних сполук цього класу.

В другому розділі наведені методики синтезу тіоамідних лігандів та координаційних сполук купруму(II) на їхній основі методами прямого та традиційного синтезу, методики дослідження складу та будови синтезованих сполук, методики дослідження трибохімічної системи «бронза – сталь», рістрегулювальної активності синтезованих сполук.

Третій розділ містить результати досліджень впливу окисника, природи заміщених тіоамідів, органічних розчинників на склад, будову та вихід координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами в умовах прямого синтезу.

У четвертому розділі наведені результати досліджень функціональних властивостей координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами як додатків до індустріальних олив та як стимуляторів росту деяких сільськогосподарських рослин.

Монографія призначена для студентів, аспірантів, наукових та інженерно-технічних співробітників, що займаються синтезом координаційних сполук 3d-металів, а також дослідженнями потенційних додатків до індустріальних олив та регуляторів росту сільськогосподарських рослин.

1 ПРЯМИЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) З ОРГАНІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ ТА РОЗЧИННИКАМИ

1.1 Окиснення металеві міді системами, що містять О-, N-вмісні органічні ліганди

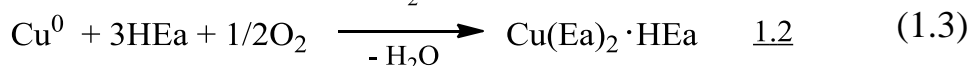
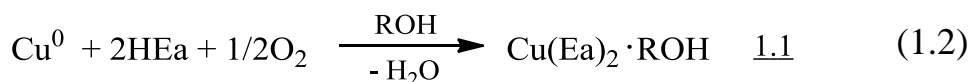
Синтез координаційних сполук 3d-металів в рідкій фазі можна подати такою загальною схемою:



де M^0 – 3d-метал; O_x – окисник; Red – відновлена форма окисника; L – органічний ліганд; Solv – органічний розчинник.

Реакція (1.1) проходить, як правило, в апротонних розчинниках – диметилсульфоксиді (ДМСО), диметилформаміді (ДМФА), диметилацетаміді, гексаметилфосфортриаміді, ацетонітрилі (АН) та галогеноводнях (CCl_4 , $CHCl_3$, C_4H_9Br , $CHBr_3$, CH_3I). Визначальною особливістю наведених розчинників є їхня здатність утворювати молекулярні комплекси або асоціати, які виступають містковими лігандними структурами для перенесення електрона з металеві поверхні до явного (O_2 повітря, I_2 , Cl_2 , HCl , HI) або потенційного окисника [1, 2]. Серед значної кількості досліджених О-, N-вмісних органічних лігандів, що були використані в реакціях прямого синтезу різних координаційних сполук, необхідно відмітити моноетаноламін (HEa) та його похідні [3, 4], етилендіамін та його похідні [4], піридин (Py) [5], амінокислоти [6], основи Шиффа [7] та інші сполуки.

Так, окиснення металеві міді в спиртово-моноетаноламінному розчині приводить до утворення сольватованих октаедричних комплексів 1.1 та 1.2 [4]:



ROH: CH_3OH , C_2H_5OH

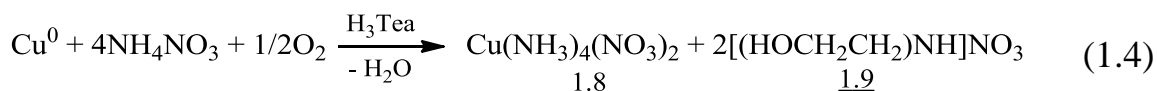
Дослідження інших окислювальних систем, до складу яких входили моноетаноламін (HEa), диетаноламін (H_2Dea), триетаноламін (H_3Tea), 2-метиламіноетанол (HMe_2Ea) а також склад кінцевих координаційних сполук купруму(II) наведено в табл. 1.1. Реакції окиснення металеві міді киснем повітря в присутності О-, N-вмісних органі-

чних лігандів (див. табл. 1.1) проходять з утворенням змішанолігандних комплексів 1.3–1.7 з обов'язковою участю неорганічного аніону (X^-), депротонованого ліганду (Ea^- , Me_2Ea^- , $HDea^-$, H_2Tea^-) та інколи – молекулярного амоніаку (1.6, 1.7).

Таблиця 1.1 – Склад координаційних сполук купруму(II) з похідними етаноламіну, отриманих методом прямого синтезу [4]

Вихідна система	Координаційна сполука
$Cu^0 - NH_4X - HEa$; $X^- = Cl, Br, I, NO_3, AcO, SCN$	$Cu(Ea)X(HEa)_n$, ($n = 1, 2$), <u>1.3</u>
$Cu^0 - NH_4X - HMe_2Ea - H_2O$; $X^- = Cl, Br, SCN$	$Cu(Me_2Ea)X$, <u>1.4</u>
$Cu^0 - NH_4X - HMe_2Ea - H_2O$; $X^- = NO_3, AcO$	$Cu(HMe_2Ea)X_2$, <u>1.5</u>
$Cu^0 - NH_4X - H_2Dea - H_2O$; $X^- = Cl, Br, I, NO_3$	$Cu(HDea)X(NH_3) \cdot H_2O$, <u>1.6</u>
$Cu^0 - NH_4X - H_3Tea - Solv$; $X^- = Cl, Br$; $Solv = CH_3OH, ДМФА$	$Cu(H_2Tea)X(NH_3)$, <u>1.7</u>

У випадку неможливості протонування, як стверджують автори, триетаноламін (H_3Tea) нейтралізує нітратну кислоту, що утворюється при комплексоутворенні за схемою:

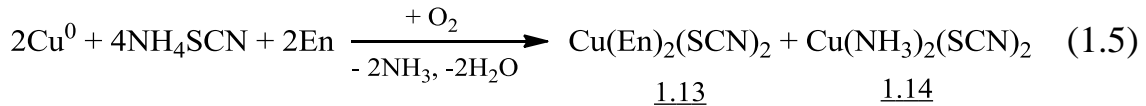


Основні типи координаційних сполук купруму(II) з етилендіаміном $Cu(En)_nX$, $Cu(En)_2X_2 \cdot mSolv$ [8], $Cu(En)_3(SCN)_2 \cdot NaSCN$ [9], що були отримані окисненням металеві міді киснем повітря в неводних розчинах, наведено в табл. 1.2.

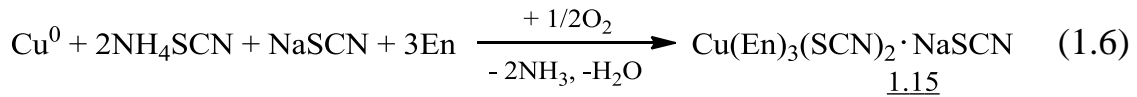
Таблиця 1.2 – Склад координаційних сполук купруму(II) з етилендіаміном, отриманих методом прямого синтезу [8, 9]

Вихідна система	Координаційна сполука
$Cu^0 - NH_4X - En - Solv$ $X^- = Cl, Br, I, NO_3, AcO, SCN$ $Solv = CH_3OH, AN, ДМФА, ДМСО$	$Cu(En)_nX_2$, $n = 1, 2, 3$ <u>1.10</u>
$Cu^0 - NH_4X - En - Solv$ $X^- = Cl, I$; $Solv = CH_3OH, ДМФА, ДМСО$	$Cu(En)_2X_2 \cdot mSolv$, $m = 0,33, 1,0$ <u>1.11</u>
$Cu^0 - 2NH_4SCN - NaSCN - 3En - Solv$ $Solv = CH_3OH, AN$	$Cu(En)_3(SCN)_2 \cdot NaSCN$ <u>1.12</u>

Утворення конкретного типу координаційних сполук визначається співвідношенням Cu^0 : En та природою органічного протонного або апротонного розчинника. Так, при співвідношенні Cu^0 : $En = 1 : 1$ в метанольному розчині амоній тіоціанату синтезований біс-етилендіамінний комплекс 1.13 та комплекс 1.14:

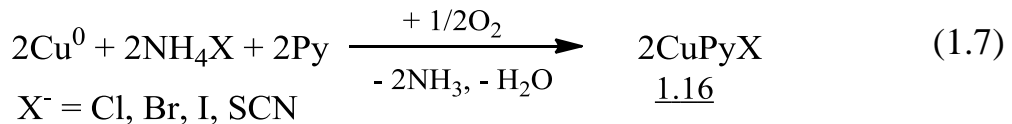


Якщо в реакційній масі є надлишок суміші солей тїоціанатів натрію та амонїю, утворюються комплекси 1.15:

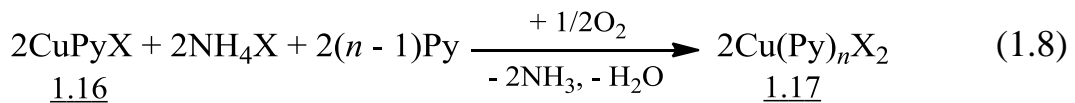


Такі ж подвійні солі 1.15 утворюються і при заміні тїоціанату амонїю на тїоціанат натрію. Реакцію проводили в метиловому спирті.

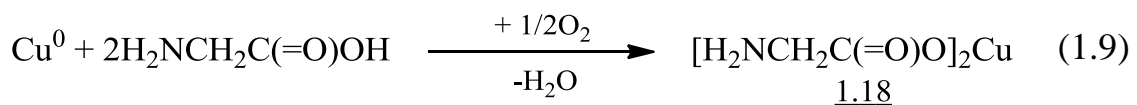
В роботі [5] досліджена реакція окиснення металевої міді киснем повітря в піридиновому розчині солей амонїю за схемою:



Комплекси купруму(I) 1.16, що утворюються, з часом окиснюються киснем повітря до комплексів купруму(II) 1.17:

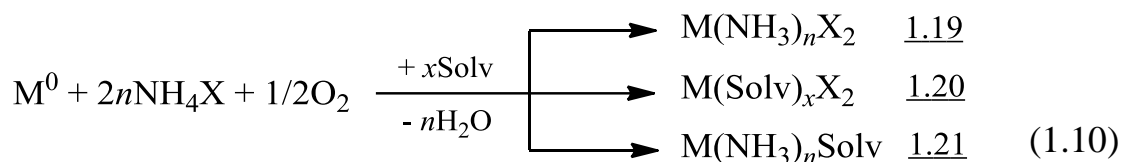


В роботах [6, 10] описано ефективне комплексоутворення купруму з гліцином в апротонних розчинниках (ДМФА, ДМСО, АН) та суттєвий вплив на цей процес рН середовища. Крім цього відмічається, що активні молекули розчинника (S) та окисника (A) утворюють молекулярні комплекси $[\text{S}^{\delta+} \cdot \text{A}^{\delta-}]$, в яких частковий позитивний заряд локалізований на розчиннику, що підвищує його здатність зв'язувати електрони. При взаємодії з поверхнею металевої міді молекули розчинника акцептують електрони купруму і передають їх окиснику: $\text{Cu} \cdot [\text{S}^{\delta+} \cdot \text{A}^{\delta-}] \rightarrow \text{Cu}^+ \cdot [\text{S} \cdot \text{A}^-]$. Розпадання останніх приводить до утворення катіонів Cu^+ та інших продуктів реакції. Реакція взаємодії амінокислоти з металевою міддю подано схемою [6, 10] та протікає за кімнатної температури протягом 4 год з виходом 68–92 % сполуки 1.18:



Розглянуті методи синтезу, що наведені на схемах (1.4)–(1.8), відносяться до «аміачного» синтезу координаційних сполук, які можуть

кардинально різнитись за своїм складом та будовою. Очевидно, що унікальність використання солей амонію полягає в тому, що вони в присутності кисню повітря, як окисника, виступають не лише як джерела активних лігандів реакції комплексоутворення (NH_3, X^-), а і як генератори катіонів гідрогену ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$) для зв'язування аніона кисню за загальною схемою



$\text{M}^0 = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{PbO}$; $\text{X}^- = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{NO}_3, \text{AcO}$;

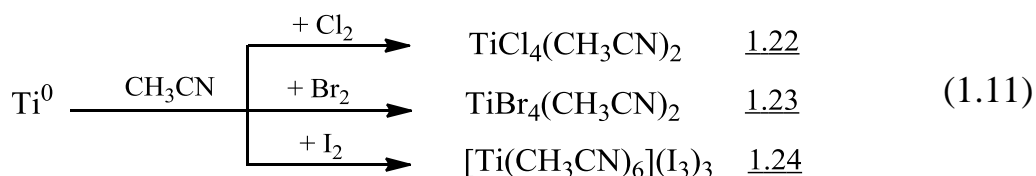
$\text{Solv} = \text{ROH}, \text{ДМФА}, \text{ДМСО}, \text{АН}$

В цьому контексті необхідно відмітити вагомий вклад в розвиток прямого синтезу координаційних сполук (схема (1.10)) групи вчених Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, які і зараз плідно працюють за цим науковим напрямком під керівництвом проф. В. М. Кокозея.

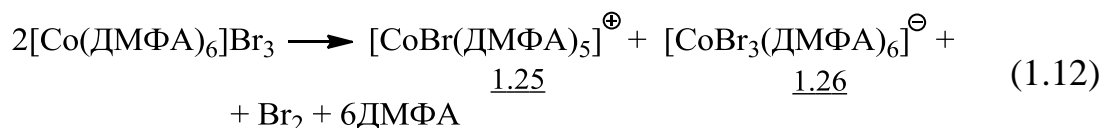
Склад та будова координаційних сполук, отриманих методом прямого синтезу, визначається природою металу, органічного O-, N-вмісного ліганду, розчинника та співвідношення цих реагентів у реакційній масі. Однак, нами не знайдено використання ароматичних та гетероциклічних тіоамідів при отриманні координаційних сполук купруму(II) в умовах прямого синтезу.

1.2 Окиснення металеві міді галогенами та галогеноводнями

Як одні із перших окисників металів Co, Ni, Fe, Mn, V, Cr, Ti в умовах прямого синтезу були використані галогени $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$ в середовищі електронодонорних розчинників (АН, ДМФА, ДМСО) [11]. Останні, як правило, були активними лігандами та входили до складу комплексних сполук, які при цьому утворювались. Так, при розчиненні металевого Ti були використані всі перелічені вище галогени в середовищі ацетонітрилу [11]:

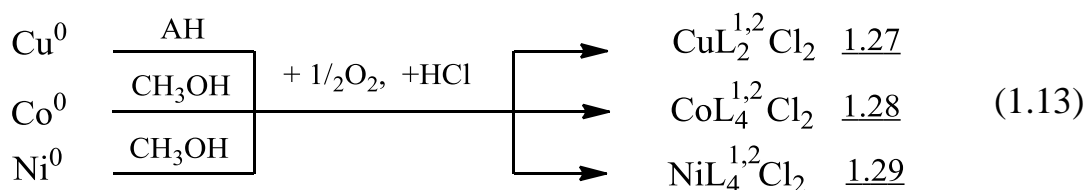


Проте, недоліком таких окисних систем було те, що комплекси, які при цьому утворювалися, були термодинамічно не стійкими. Виняток складали координаційні сполуки кобальту і ванадію в розчині ДМФА: останній при окисненні утворював стійкі сполуки катіонного типу $[\text{VO}(\text{ДМФА})_5]^{2+}$, а комплекси кобальту диспропорціонували за схемою [11]:



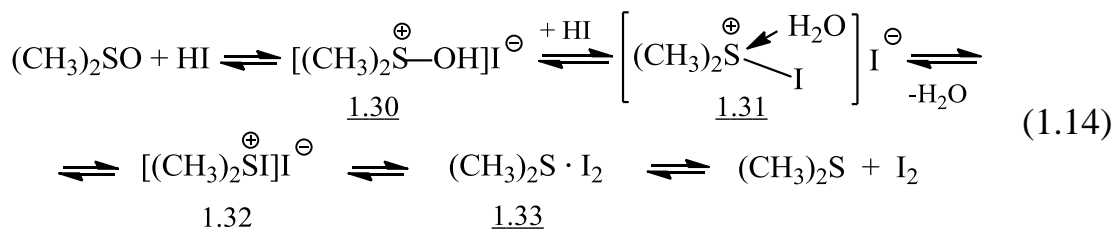
При взаємодії металевого кобальту, диметилгліоксиму (ДМГН), ацетону і галогену (I_2) протягом 4 годин і температурі 40°C утворюється комплекс $\text{H}[\text{CoI}_2(\text{ДМГ})_3]$ [12]. Відмічається, що кисень повітря суттєво прискорює розчинення металевого кобальту та утворення комплексу. Крім того, в низці робіт [13, 14] знайдене практичне використання дослідженого процесу окиснення металічних цирконію, молібдену і вольфраму хлором в органічних розчинниках (ДМФА), які забезпечували високу концентрацію хлору в реакційній масі та ефективно вилучення перелічених металів із вторинної металургійної сировини. Тобто, уже перші роботи показали, що галогени можуть бути ефективними окисниками металів в умовах прямого синтезу координаційних сполук. При цьому необхідно відмітити і недоліки їхнього використання та складності в роботі (особливо з газоподібним Cl_2), їхня токсичність та агресивність середовища. Вочевидь, з метою усунення відзначених недоліків, було досліджено окиснення металів Cu , Co , Ni , Ag , Au системами, до яких окрім галогеноводнів (HCl , HBr , HI) додатково, як правило, входили такі органічні розчинники як ацетонітрил, метанол, ДМСО: $\text{Cu}^0 - \text{HCl} - \text{АН}$, $\text{Co}^0 - \text{HCl} - \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{Ni}^0 - \text{HCl} - \text{CH}_3\text{OH}$ [15]; $\text{Ag}^0 - \text{HBr} - \text{ДМСО}$ [15–17]; $\text{Au}^0 - \text{ДМСО} - \text{RX}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Bu}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [18].

У роботі [19] метали окиснювали киснем повітря в спиртовому або ацетонітрильному розчині з використанням заміщених тетразолів ($\text{L}^{1,2}$) за загальною схемою:

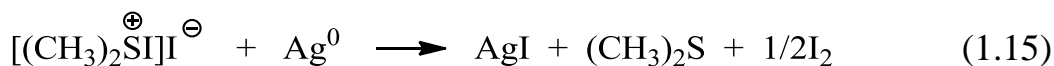


Вихід сполук 1.27–1.29 склав 70–88 % мас.

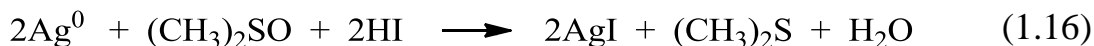
У роботі [15] окиснення металевого срібла в донорно-акцепторній системі ДМСО – НХ (X = Br, I) приводить до утворення галогенідів срібла AgX та триметилсульфонієвих солей $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{Ag}_2\text{X}_3$ та $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{AgBr}_2$. Утворення галогенідів аргентуму автори пояснюють тим, що ДМСО взаємодіє з НІ за схемою [20]:



Реакція, очевидно, протікає через утворення нестійких сульфонієвих сполук 1.30–1.32 і закінчується розпаданням молекулярного комплексу 1.33 до $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ та I_2 . Формальним окисником при цьому виступає ДМСО, а відновником – НІ. При введенні срібла в систему ДМСО – НІ відновником виступає метал:



Просумувавши рівняння (1.14) та (1.15) отримаємо загальне рівняння окиснення срібла:

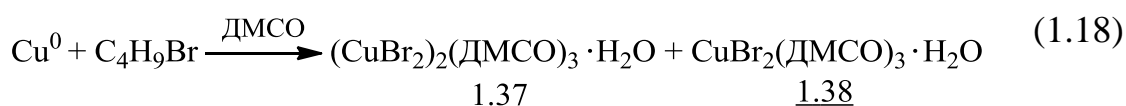
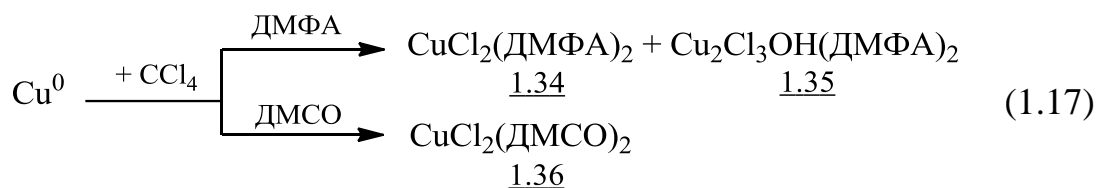


1.3 Окиснення металеві міді системами, що містять хлорвмісні вуглеводні та апротонні розчинники

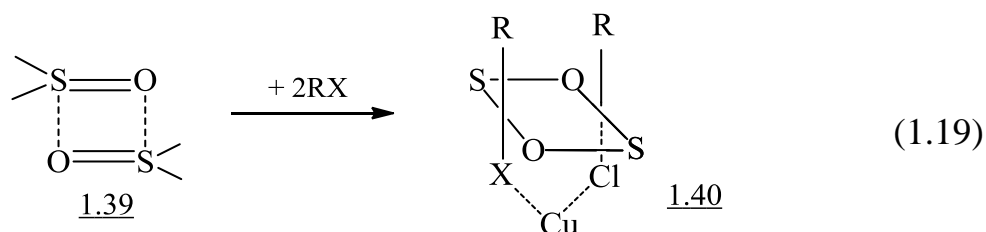
Раніше М. Л. Хідекелем з співробітниками детально досліджено окиснення металів галогеновуглеводнями в середовищі полярних апротонних розчинників: M^0 (Cu, Co, Ni, Fe) – RX (CCl_4 , CHCl_3 , CHBr_3 , CHI_3 , 1,2-дихлоретан, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$) – Solv (ДМФА, ДМСО, АН, диметилацетамід) з використанням органічних лігандів різної природи: амінів (н-бутиламіну, піридину), полідентатних нітрогенвмісних гетероциклічних систем (аденіну, 1,2,4-триазолу, бензтриазолу), ацетилацетону, диметилгіоксиму, α, α' -дипіридилу [21–25]. При цьому деякі органічні речовини з високою донорною активністю, що характеризується донорним числом (DN_{SbCl_5}) – ДМФА, ДМСО, АН, Ру, використовувались як органічні розчинники, так і як ліганди комплексоутворення [21, 22]. Був встановлений хімізм процесу окиснення металів та утворення координаційних

сполук, наприклад, загальної формули MX_2L_n , $n \leq 6$, в яких метал мав ступінь окиснення +2 в залежності від природи металу, органічного ліганду, апротонного розчинника та умов проведення реакції.

Так, в роботі [26] досліджено взаємодію міді, кобальту і нікелю з апротонними розчинниками (ДМФА, ДМСО, АН) та галогенвмісними вуглеводнями (CCl_4 , $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, CH_3I), а також молекулярним бромом. Порошкова мідь взаємодіє з тетрахлоретаном (ТХМ) та бутилбромідом в середовищі апротонних розчинників ДМФА і ДМСО за схемами:



Встановлено, що якщо молекула галогенвмісного вуглеводню містить два або більше атоми галогену, то окиснення купруму проходить як в середовищі ДМСО, так і в середовищі ДМФА; при наявності одного атома галогену – лише в середовищі ДМСО. Таку підвищену реакційну здатність апротонного розчинника ДМСО автори пояснюють здатністю останнього утворювати між собою асоціати 1.39 та бути матрицею для β -донорно-акцепторних електротранспортних систем (β -ДАЕТ) 1.40:



В β -ДАЕТ системі здійснюється взаємодія σ -зв'язку $\text{R}-\text{X}$ з π -зв'язком $\text{S}=\text{O}$, що полегшує перенесення електронів з металу на β -ДАЕТ систему та синхронне утворення зв'язку $\text{X}-\text{Cu}-\text{X}$.

Будову сполук 1.34–1.38 досліджували ІЧ-спектроскопією, а сполуки 1.36 – методом рентгеноструктурного аналізу (РСА). В роботі [26] досліджено взаємодію Cu , Co , Ni з органічними системами, до складу яких входили тетрахлорметан, хелатоутворюючі ліганди (α, α' -дипіридил: α, α' -dipy; диметилгліоксим: ДМГН; ацетилацетон:

асасН; 1,5-циклооктадієн: ЦОД) та органічні розчинники: ацетон, етанол, ДМФА і ДМСО. Досліджені системи прямого синтезу координаційних сполук купруму(I, II), умови синтезу та склади комплексів 1.41–1.47, що утворюються, наведені в табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Досліджені системи, умови синтезу та склади координаційних сполук купруму(II) [26]

Вихідна система	Умови реакції		Координаційна сполука	
	t, °C	τ, год/хв	формула	колір
Cu ⁰ – α,α'-dipy – CCl ₄ – ДМСО	50	–/4	Cu(α,α'-dipy)Cl ₂ , <u>1.41</u>	зелений
Cu ⁰ – ДМГН – CCl ₄ – ДМФА	40	–/30	CuCl ₂ (ДМГН)ДМФА <u>1.42</u>	зелений
Cu ⁰ – ДМГН – CCl ₄ – ДМСО – ацетон	50	–/40	[CuCl ₂ (ДМГН) ₂] ₂ ДМСО <u>1.43</u>	зелений
Cu ⁰ – ДМГН – CCl ₄ – C ₂ H ₅ ОН	50	3/–	CuCl ₂ (ДМГН) <u>1.44</u>	зелений
Cu ⁰ – ДМГН – CH ₃ ОН	40	5/–	Cu(ДМГ) ₂ <u>1.45</u>	темно-фіолетовий
Cu ⁰ – α,α'-dipy – асасН	50	5/–	Cu(асас) ₂ <u>1.46</u>	синій
Cu ⁰ – ЦОД – CCl ₄ – ДМФА	40	1/–	[Cu(ЦОД)Cl] ₂ <u>1.47</u>	безбарвний

Автори роботи [26] стверджують, що введення в досліджені системи хелатоутворюючих лігандів суттєво підвищує швидкість окиснення металів та утворення кінцевих координаційних сполук купруму(II) 1.41–1.46, тоді як введення до реакційної маси 1.5-циклооктадієну стабілізує реакцію на стадії одноелектронного окиснення купруму (Cu⁰ – e → Cu⁺) та утворення комплексу 1.47. Склад та будову координаційних сполук 1.41–1.47 досліджували елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією. При цьому не зрозуміло, чому автори не наводять ні температури плавлення, ні вихід отриманих координаційних сполук.

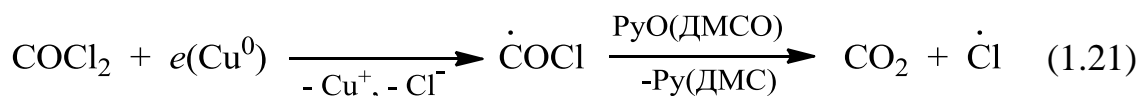
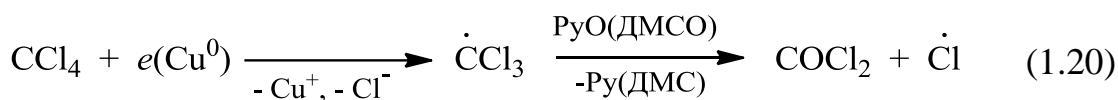
В роботі [24] була досліджена система піридин-N-оксид (PyO) – RX (RX = CCl₄, CHCl₃, CHBr₃, CH₃I), отримані методом прямого синтезу відповідні координаційні сполуки купруму(II) 1.48–1.53 та проаналізовані продукти перетворення побічних сполук. Умови синтезу та склад отриманих сполук досліджених систем наведено в табл. 1.4.

Склад та будову координаційних сполук купруму(II) досліджували елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією.

Таблиця 1.4 – Досліджені системи, умови синтезу та склади координаційних сполук купруму(II) [24]

Вихідна система	Умови реакції		Координаційна сполука	
	$t, ^\circ\text{C}$	τ , год/хв	формула	колір
$\text{Cu}^0 - \text{PyO} - \text{CCl}_4$	20	2/-	$\text{Cu}(\text{PyO})_2\text{Cl}_2$, <u>1.48</u>	жовтий
$\text{Cu}^0 - \text{PyO} - \text{CCl}_4$	20	2/-	CuPy_2Cl_2 , <u>1.49</u>	блакитний
$\text{Cu}^0 - \text{PyO} - \text{CHBr}_3$	60	-/15	$\text{Cu}(\text{PyO})_2\text{Br}_2$, <u>1.50</u>	червоно-коричневий
$\text{Cu}^0 - \text{PyO} - \text{CHBr}_3$	60	-/15	CuPy_2Br_2 , <u>1.51</u>	зелений
$\text{Cu}^0 - \text{PyO} - \text{CHBr}_3$	60	1/-	$\text{Cu}(\text{PyO})_4\text{Br}_2$, <u>1.52</u>	світло-зелений
$\text{Cu}^0 - \text{PyO} - 1,2$ - диброметан	30	3/-	$\text{Cu}_4\text{OBr}_6(\text{Py})_4$, <u>1.53</u>	темно-коричневий

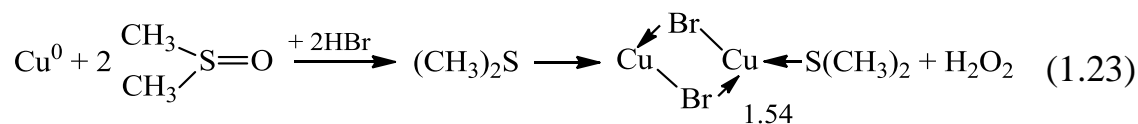
Такі комплексні дослідження дають можливість більш адекватно встановити реальну картину складних перетворень у означених вище системах. Так, при детальному дослідженні системи піридин-N-оксид – CCl_4 було встановлено, що в присутності купруму проходить деоксигенація піридин-N-оксиду до піридину з наступним утворенням сполук 1.49, 1.51, 1.53. Тоді як у відсутності металу така система $\text{PyO} - \text{CCl}_4$ не взаємодіє навіть при нагріванні до 75°C . При дослідженні наведених систем (див. табл. 1.4) окрім координаційних сполук 1.48–1.53 були виділені інші сполуки перетворень – CO , CO_2 , C_2Cl_6 . Сама реакція одноелектронного окиснення купруму проходить в дві стадії: $\text{Cu}^0 - e \rightarrow \text{Cu}^+$ (I стадія); $\text{Cu}^+ - e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (II стадія) з можливим утворенням радикалу $\text{CCl}_3\cdot$. Останній, димеризуючись, утворює стабільний гексахлоретан ($\text{CCl}_3\cdot + \cdot\text{CCl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$). Таким чином, в роботі фактично констатується, що реакція має йон-радикальний характер. А сам факт наявності в реакційній масі радикалів підтверджується відсутністю сигналу в спектрі ЕПР введеного в реакційну масу стабільного радикалу 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиду, який, на думку авторів, взаємодіє з радикалами CCl_3 , що утворюються в процесі реакції. Утворення оксидів CO і CO_2 пояснюється розкладанням фосгену за схемами:



Таким чином, наведені перетворення вказують на складний характер хімічної взаємодії реагентів при проведенні прямого синтезу координаційних сполук купруму(II), що початково проходять на мідній поверхні.

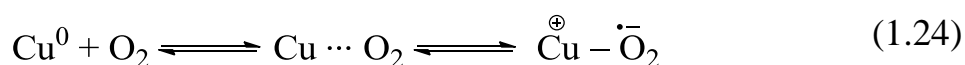
1.4 Органічні розчинники в реакціях прямого синтезу координаційних сполук купруму(II)

Наведені в підрозділах 1.1–1.3 реакції прямого синтезу координаційних сполук купруму(II) вказують на визначальну роль органічних розчинників не лише на склад і будову комплексів, а і на принципову можливість проходження самої реакції комплексоутворення. Розглянуті в подальшому органічні розчинники поділені на дві групи: протонні та апротонні, а їхня хімічна активність визначалась в першу чергу донорним числом (DN_{SbCl_5} , кДж/моль), яке відповідає кількості теплоти, що виділяється при змішуванні моля розчинника з молем SbCl_5 . При цьому необхідно підкреслити, що при отриманні координаційних сполук методом прямого синтезу розчинники є безпосередніми учасниками хімічної взаємодії. Так, в роботі [27] синтез координаційних сполук 1.54 проходить за схемою:

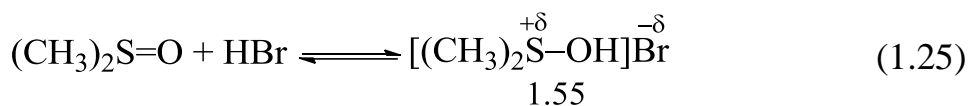


а механізм утворення комплексу 1.54 автори наводять рядом таких стадій:

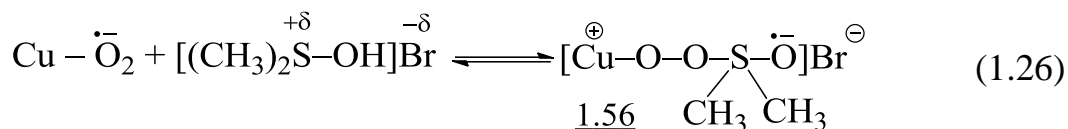
– адсорбція O_2 на поверхні міді з перенесенням електрону



– утворення комплексу з перенесенням заряду (КПЗ) в розчині



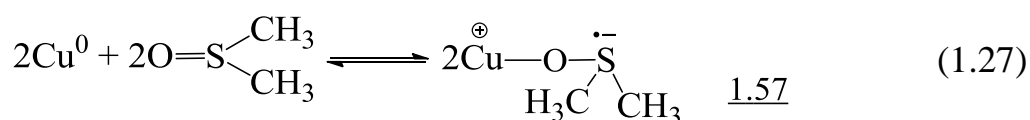
– координація КПЗ 1.55 на активованій O_2 поверхні міді і перенесення електрону з кисню на КПЗ



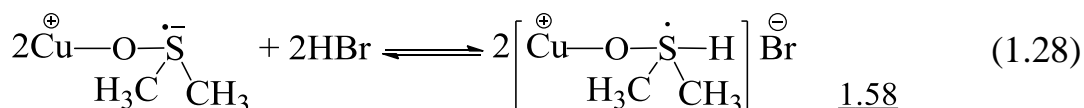
Нажаль, автори не наводять для КПЗ 1.56 його розпадання на останній стадії та утворення кінцевого комплексу 1.54.

Зрозуміло, що КПЗ 1.55 утворюються в розчині, але останні численні дослідження вказують на те, що дипольярні апротонні розчинники можуть утворювати також КПЗ на самій поверхні металу. У цьому випадку альтернативну схему утворення комплексу 1.54 можна подати таким чином:

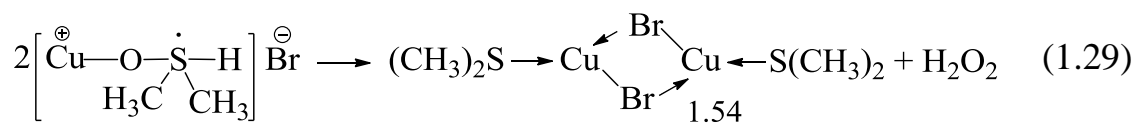
– адсорбція ДМСО на поверхні міді та перенесення електрону



– утворення КПЗ на мідній поверхні

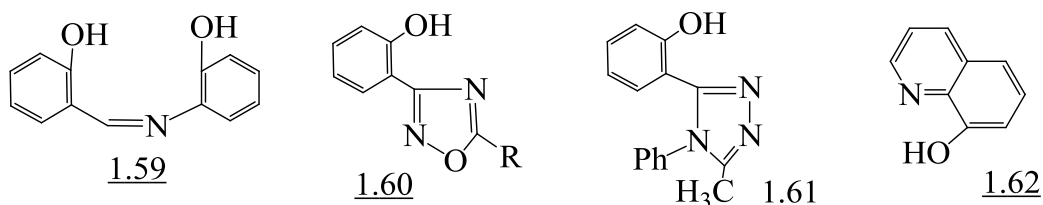


– розпадання КПЗ 1.58 та утворення кінцевого комплексу 1.54

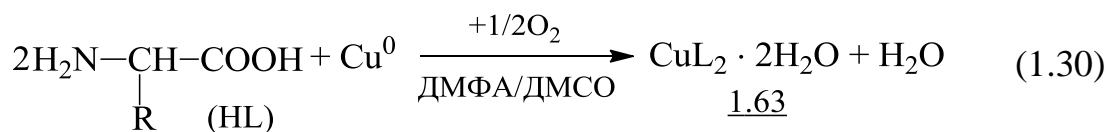


Просумувавши рівняння (1.27)–(1.29) отримуємо збалансоване за стехіометричним співвідношенням загальне рівняння (1.23). Необхідно зазначити, що формальним окисником в реакції (1.23) виступає атом сульфуру ДМСО ($\text{S}^0 + 2 \times 2e \rightarrow 2\text{S}^{2-}$), відновником – атоми купруму ($2\text{Cu}^0 - 2e \rightarrow 2\text{Cu}^+$) та кисню ($2\text{O}^{2-} - 2e \rightarrow 2\text{O}^-$); перенесення електронів проходить в рамках КПЗ на поверхні металу, а утворений комплекс 1.54 більше всього має димерну структуру. Подібна поведінка ДМСО та внутрішньосферне перенесення електронів в складі комплексних сполук меркурію були досліджені в роботі [28].

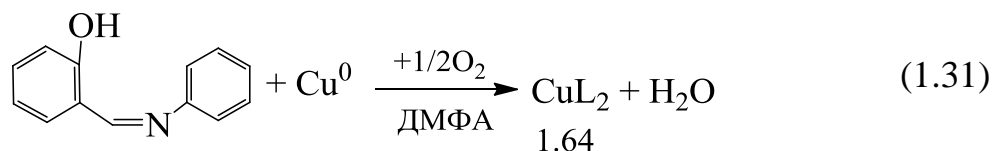
На наш погляд, найбільш прогнозованою системою щодо можливого складу координаційних сполук, що утворюються, є система $M^0 - HL - Solv - O_2$, в якій HL виступає хелатуючим лігандом, а розчинником можуть бути як протонні, так і апротонні органічні сполуки [1]. Так, саліцилальдоксим (HL) з Cu^0 , Co^0 утворюють біс-саліцилальдоксимати ML_2 зазначених металів [29]. Внутрішньокмплесні сполуки $Cu(II)$ та $Co(II)$ загальної формули ML_2 були отримані з використанням органічних сполук, що мали у своєму складі азометиновий зв'язок $-CH=N-$ та гідроксо-групу в α -положенні відносно нього [1, 7]:



Загальним для наведених однотипних лігандів 1.59–1.62 є те, що «ролі» хімічної взаємодії в дослідженій системі можна розподілити задалегідь: M^0 – відновник; O_2 – окисник; бідентатний хелатуючий ліганд HL при депротонуванні утворює комплекс ML_2 та H_2O , а сам розчинник використовується для розчинення вихідних сполук або продуктів реакції. Звісно, що в таких перетвореннях краще використовувати апротонні донорно-акцепторні розчинники (ДМСО, ДМФА, АН), що мають великі значення DN_{SbCl_5} . Так, при взаємодії металеві міді та амінокислот в середовищі ДМСО/ДМФА були прогнозовано отримані метал-хелати загальної формули $CuL_2 \cdot 2H_2O$ за схемою [6]:



Такі ж метал-хелати міді і кобальту були отримані в роботі [7] при використанні саліцилальданіліну (HL):



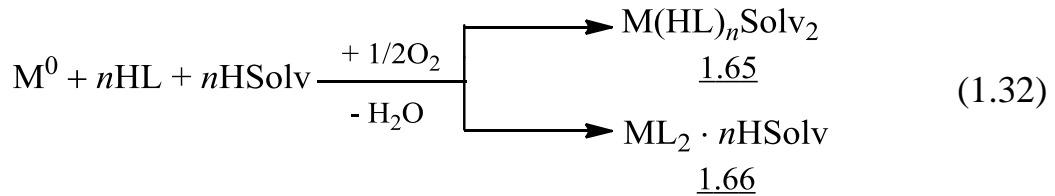
В низці робіт [4, 30, 31] протонні розчинники використовувались при прямому синтезі координаційних сполук різних металів та виступали в ролі донорів протонів. Тому, окрім електродонорних власти-

востей (DN_{SbCl_5}), для протонних розчинників необхідно обов'язково враховувати їхні кислотно-основні властивості (pK_a/pK_b) та явище апротолізу (pK_s), а також можливість утворення сольвосистем з катіонами металів та органічними лігандами. Отже, при комплексоутворенні необхідно враховувати:

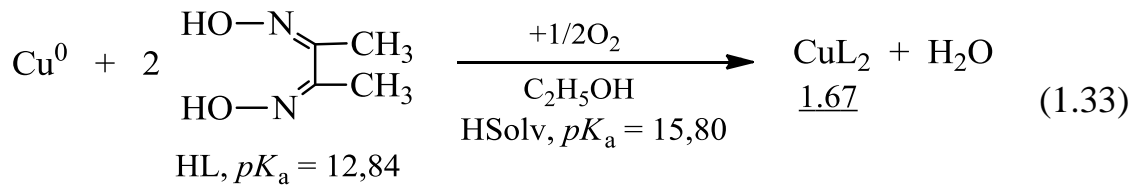
– кислотно-основні властивості як розчинника, так і органічного ліганду;

– можливість взаємодії $HL + HSolv$, що визначається, як правило, протолітичною рівноважною реакцією слабкої кислоти та слабкої основи.

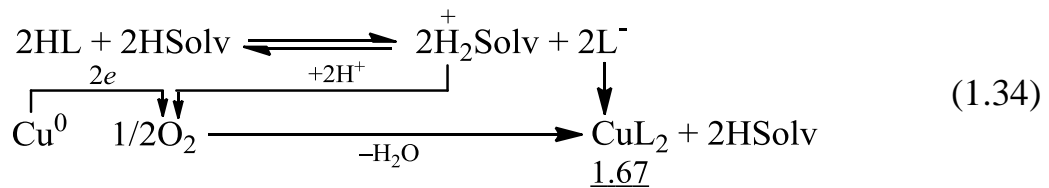
Таким чином, дослідження розчинення металів в системі $M^0 - HL - HSolv$ в присутності кисню повітря для протондонорних розчинників і лігандів можна записати загальною схемою:



Безумовно, утворення координаційних сполук 1.65, 1.66 пов'язане з конкурентним кислотним депротонуванням органічних розчинників $HSolv$ або органічних лігандів HL . Так, наприклад, при дослідженні системи $Cu^0 - HL - HSolv$ були отримані координаційні сполуки диметилгліоксимату купруму(II) 1.67 [26]:

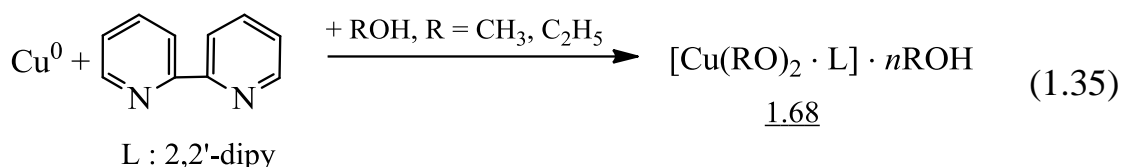


При цьому диметилгліоксим ($HL, pK_{aHL} < pK_{aHSolv}$) виступає в дослідженій системі як одноосновна кислота, етиловий спирт ($HSolv$) – як основа

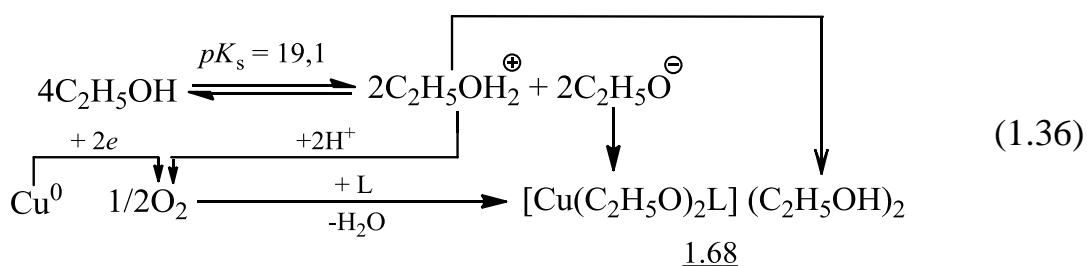


а донором протонів для зв'язування аніону кисню – протоновані молекули розчинника $H_2^+ \text{Solv}$.

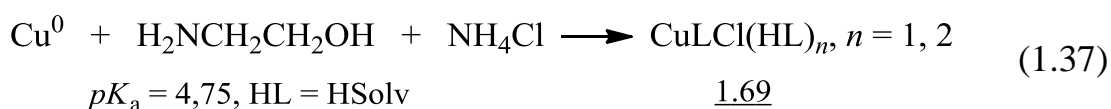
За наявності у реакційному середовищі апротонного ліганду L α, α' -дипіридилу (2,2'-dipy) і протонодонорного розчинника, очевидно, відбувається автопротоліз останнього та реакція комплексоутворення за схемою [32]:



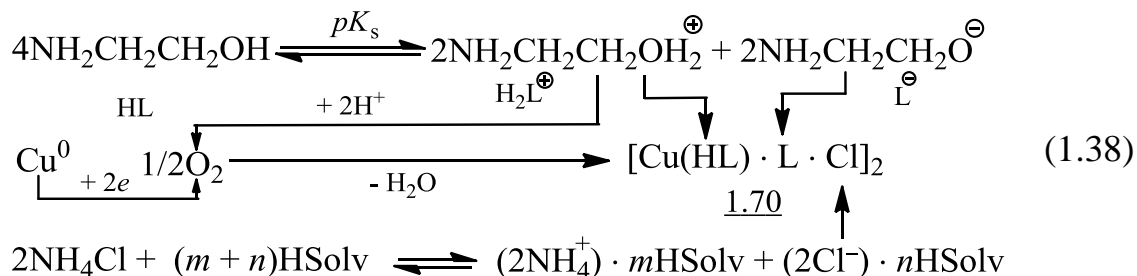
Очевидно, на першій стадії протікає реакція автопротолізу спирту з наступним комплексоутворенням:



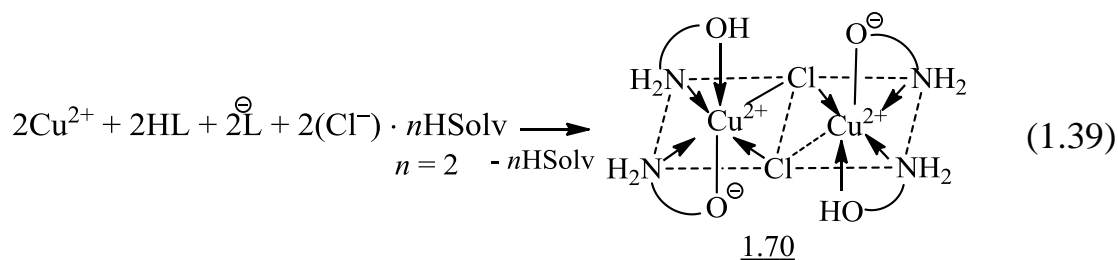
Більш складним виглядає логічне обґрунтування та прогнозування складу комплексних сполук у тому випадку, коли декілька лігандів мають близьку координуючу здатність, а розчинник сам виступає як активний ліганд комплексоутворення [4]:



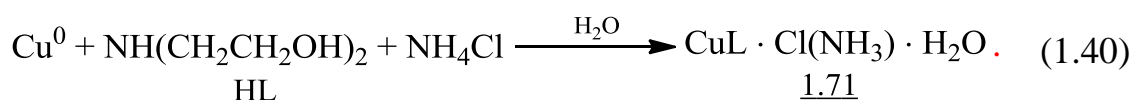
Очевидно, моноетаноламін HL, як і етиловий спирт у реакції (1.36), піддається автопротолізу з наступним утворенням комплексних сполук 1.70:



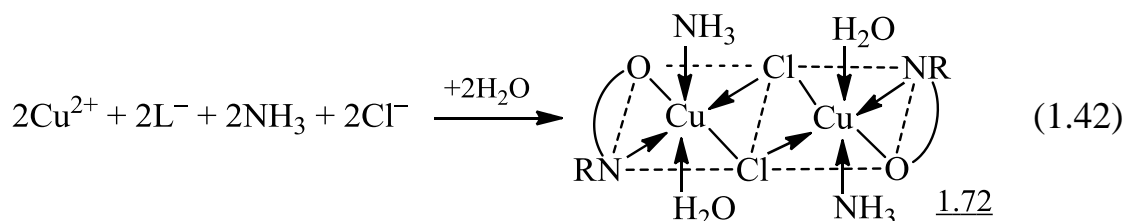
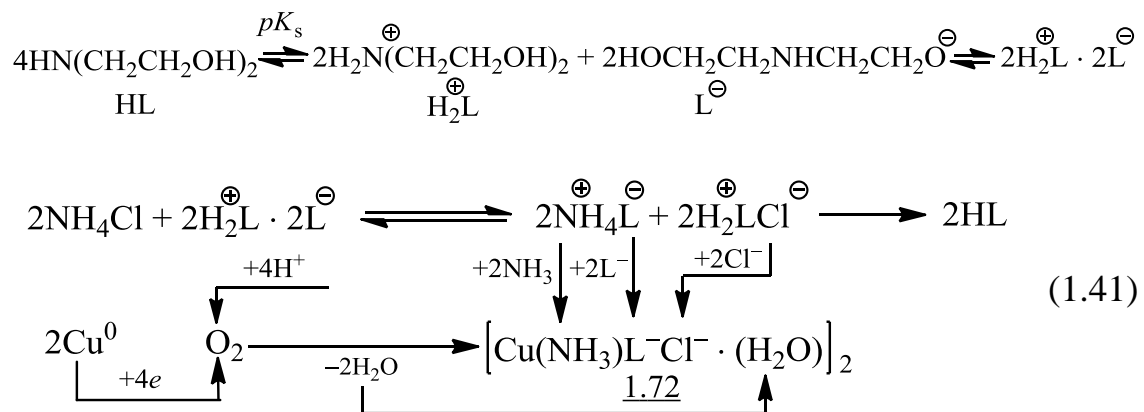
Наведена схема утворення комплексної сполуки 1.70 з великою часткою вірогідності вказує на те, що комплекс 1.69 має димерну будову та утворюється таким чином:



При дослідженні системи $\text{Cu}^0 - \text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ були отримані змішанолігандні комплексні сполуки купруму(II) за загальною схемою [4]:



На нашу думку, діетаноламін, як і розглянутий раніше моноетаноламін, виступає як розчинник, підлягає автопротолізу та утворює сольватовані йонні пари, а ліганд утворює координаційні сполуки 1.72, які можна розглядати димерними структурами відносно наведених сполук 1.71 [4]:



Необхідно відмітити, що використання триетаноламіну, основні властивості якого ще менші порівняно з моно- та діетаноламіном, приводить до таких же комплексних сполук [4]:

тонних розчинників (DN_{SbCl_5}), що при цьому використовувались [23, 33–39]. Так була досліджена швидкість окиснення металевої міді (W) тетрахлорметаном (40 %) [33] та 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохіноном (0,15M) [34] в апротонних диполярних розчинниках в залежності від їхніх електронодонорних властивостей (DN_{SbCl_5}). Отримані результати, що наведені на рис. 1.1, вказують на встановлену екстремальну залежність $W - DN_{SbCl_5}$.

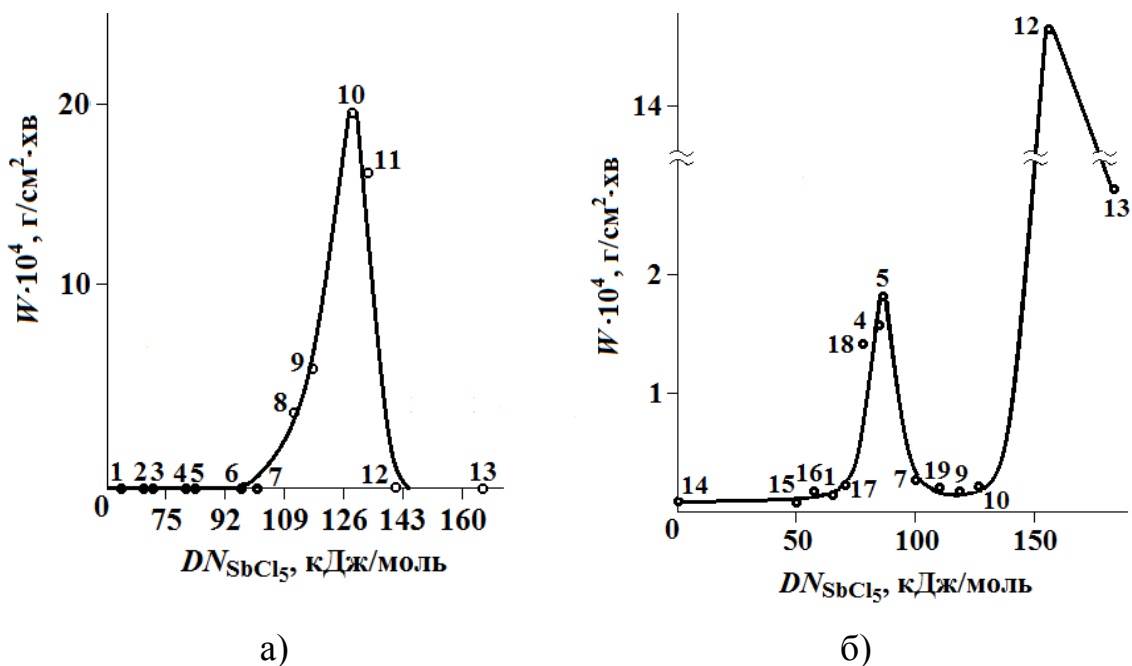


Рисунок 1.1 – Залежність швидкості окиснення міді тетрахлорметаном при 60 °С [33] (а) та 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохіноном при 50 °С [34] (б) від донорних властивостей апротонних розчинників: 1 – 1,4-діоксан; 2 – метилацетат; 3 – ацетон, етилацетат; 4 – діетиловий етер; 5 – тетрагідрофуран; 6 – триметилфосфат; 7 – трибутилфосфат; 8 – ДМФА; 9 – диметилацетамід; 10 – ДМСО; 11 – три-етиламін; 12 – піридин; 13 – гексаметилфосфортриамід; 14 – бензол; 15 – бензо-нітрил; 16 – ацетонітрил; 17 – ацетон; 18 – етилацетат; 19 – диметилфосфат

При цьому максимальна швидкість розчинення міді зафіксована в диметилсульфоксиді (рис. 1.1а, п. 10; $DN_{SbCl_5} = 125$ кДж/моль). Залежність $W - DN_{SbCl_5}$ при окисненні металевої міді 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохіноном в апротонних розчинниках також має екстремальну залежність. Але при цьому зафіксовано два максимуми розчинення міді – для тетрагідрофурану (рис. 1.1б, п. 5; $DN_{SbCl_5} = 83,7$ кДж/моль) і піридину (рис. 1.1б, п. 12; $DN_{SbCl_5} = 138,5$ кДж/моль).

Таким чином, швидкість окиснення міді [33, 34] та інших металів [35–39] залежить як від природи металу, так і від донорних властивостей апротонних розчинників. Співставлення швидкості окиснення міді в середовищі майже подібних апротонних розчинників [33, 34] показує, що третім фактором, який впливає на швидкість розчинення міді та утворення комплексних сполук, виступає комплексоутворюючий окисник (продукт окиснення) або органічний ліганд.

1.5 Трибохімічний синтез координаційних сполук купруму(II) з органічними лігандами

Загальноприйнятним є той факт, що в парах тертя «бронза – сталь» проходить активація металевих поверхонь і, за наявності в базових оливах органічних додатків/комплексонів, утворення різних за складом та будовою координаційних сполук купруму(II) [40, 41] з наступним їхнім відновленням на сталевій поверхні за механізмом вибіркового перенесення (ВП). При цьому хімічно чиста мідь покриває тонким шаром сталеву поверхню пари тертя. Найбільш дослідженим є процес ВП пари тертя «бронза – сталь» в гліцерині [42, 43]. На початку тертя, враховуючи те, що сталь має більш позитивний контактний рівноважний потенціал (КРП) порівняно з бронзою, на її поверхні відбуваються відновлювальні процеси з виділенням атомарної міді ($\text{Cu}^{n+} + ne \rightarrow \text{Cu}^0$), а на бронзі – окиснювальні процеси ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}) - 4e \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OH}$). В той час, коли обидві поверхні покриваються міддю і їхні КРП вирівнюються, перенесення міді з бронзової поверхні на сталеву припиняється. При виникненні негативного КРП на сталевій поверхні знову відновлюється виділення металеві міді, але лише на бронзовій поверхні. Комплексні сполуки, що утворюються при цьому, суттєво покращують протизношувальні, антифрикційні та інші експлуатаційні характеристики мастильних композицій. Пізніше такі дослідження були проведені з використанням великої кількості органічних сполук, що утворювали комплекси купруму: о-оксиазометинів [40, 41], основ Шиффа 1-феніл-3-метилпіразолону-5 і його S-аналогів [42] та заміщених тіоамідів [44]. Останні досліджувались як ефективні протизношувальні і антифрикційні добавки до індустриальних олив [45–48], однак отримані при цьому результати та закономірності автори ніяким чином не пов'язували з можливим прямим синтезом координаційних сполук ку-

пруму(II) із заміщеними тіоамідами. Цей факт послужив додатковим стимулом дослідження трибохімічної системи «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива I-20А – сталь 45» та створення мастильних композицій з високими протизношувальними і антифрикційними властивостями.

1.6 Висновки

Наведений огляд літературних посилань з прямого синтезу, дослідженню фізико-хімічних та функціональних властивостей координаційних сполук купруму(II) з O-, N-вмісними органічними лігандами, протонними та апротонними розчинниками дозволяє зробити такі висновки:

1. З прямого синтезу координаційних сполук різних металів в хімічній літературі є значна кількість робіт, що свідчить про перспективність та актуальність цього нового напрямку синтетичної координаційної хімії.

2. В низці робіт встановлено, що введення органічних лігандів до складу досліджених систем $M^0 - O_x - Solv$ суттєво збільшує швидкість окиснення металу та вихід координаційних сполук, однак кількість таких органічних лігандів (аміноспирти, етилендіамін, амінокислоти, основи Шиффа), дуже обмежена і потребує подальшого розвитку та дослідження.

3. Нами не знайдено в хімічній та патентній літературі використання заміщених тіоамідів як лігандів в умовах прямого синтезу для отримання відповідних координаційних сполук.

Література до розділу 1

1. Гарновский А. Д. Прямой синтез координационных соединений из металлов в неводных средах / А. Д. Грановский, Ю. И. Рябухин, А. С. Кужаров // Координационная химия. – 1984. – Т. 10, № 8. – С. 1011–1033.

2. Лаврентьев И. П. Окислительное растворение переходных металлов в жидкой фазе / И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, Вып. 4. – С. 596–618.

3. Скопенко В. В. Взаимодействие меди и ее оксидов с моноэтаноламином в водных и спиртовых растворах / В. В. Скопенко, В. Н. Кокозей, Н. Д. Невесенко // Докл. АН УССР, Сер. Б. – 1980. – № 9. – С. 56–58.

4. Прямой синтез координационных соединений / [В. В. Скопенко, А. Д. Гарновский, В. Н. Кокозей и др.]. – К. : Вентури, 1997. – 172 с.
5. Кокозей В. Н. Взаимодействие металлической меди с солями аммония в пиридине / В. Н. Кокозей, Н. Д. Невесенко, В. В. Скопенко // Докл. АН УССР, Сер. Б. – 1987. – № 2. – С. 40–42.
6. Огородникова Н. П. Прямой синтез комплексов меди(II) с аминокислотами в неводных растворителях / Н. П. Огородникова, Н. Н. Старкова, Ю. И. Рябухин // Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, № 12. – С. 45–46.
7. Семенченко В. В. Особенности кинетики координационного взаимодействия d-металлов и их соединений с 2-оксо-1-бензилиденанилином в апротонных и смешанных растворах : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Семенченко Владимир Владимирович. – Нальчик, 2009. – 129 с.
8. Васильева О. Ю. Прямой синтез этилендиаминовых комплексов меди(II) из медного порошка / О. Ю. Васильева, В. Н. Кокозей // Координационная химия. – 1991. – Т. 17, № 7. – С. 968–969.
9. Синтез, свойства и кристаллическая структура $Zn(En)_3(NCS)_2 \cdot KSCN$ / А. А. Дворкин, В. Н. Кокозей, С. Р. Петрусенко, А. В. Синкевич // Докл. АН УССР, Сер. Б. – 1989. – № 10. – С. 30–34.
10. Огородникова Н. П. Влияние кислотности среды на процесс окислительного растворения меди в водных растворах глицина / Н. П. Огородникова, Н. Н. Старкова, Ю. И. Рябухин // Вестник Астраханского гос. тех. ун-та. – 2009. – № 1 (48). – С. 110–114.
11. Hathaway В. J. Transition-metal halide–methyl cyanide complexes. Part III. Titanium, vanadium, and chromium / В. J. Hathaway, D. G. Holah // J. Chem. Soc. – 1965. – P. 537–541.
12. Курсков С. Н. Влияние лигандов на степень окисления металлов при прямом синтезе комплексов железа и кобальта / С. Н. Курсков // Координационная химия. – 1987. – Т. 13, вып. 8. – С. 1082–1084.
13. Бучихин Е. П. Переработка отходов металлического циркония с получением конструкционных материалов. Часть 1. Исследование растворения металлического циркония в системе «неводный органический растворитель – хлор» / Е. П. Бучихин, А. М. Чекмарев, А. Ю. Кузнецов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2003. – № 2. – С. 13–16.

14. Дробот Н. Ф. Извлечение ценных металлов из вторичного молибден- и вольфрам содержащего сырья хлорированием в среде диметилформамида / Н. Ф. Дробот, О. А. Носкова, В. А. Кренев // Химическая технология. – 2003. – № 9. – С. 20–24.

15. Ширшова Л. В. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Прямой синтез и строение комплексов серебра в системе NH_3 – ДМСО / Л. В. Ширшова, И. П. Лаврентьев, В. И. Пономарева // Координационная химия. – 1989. – Т. 15, № 8. – С. 1048–1053.

16. Ширшова Л. В. Окислительное растворение серебра в системе ДМСО – HBr / Л. В. Ширшова, И. П. Лаврентьев // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 11. – С. 2625–2627.

17. Ширшова Л. В. Растворение серебра в системе ДМСО – HBr / Л. В. Ширшова, И. П. Лаврентьев // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1992. – № 8. – С. 1929–1930.

18. Никифорова Г. А. Растворение металлического золота в системах ДМСО – RX . Концепция донорно-акцепторной электронодонорной системы / Г. А. Никифорова, И. П. Лаврентьев // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1992. – С. 498–505.

19. Прямой синтез, строение и свойства комплексных соединений меди(II), кобальта(II) и никеля(II) с монозамещенными тетразолами / М. М. Дегтярик, А. П. Мосалкова, О. А. Ивашкевич, П. Н. Гапоник // Вестник БГУ, Сер. 2. – 2009. – № 2. – С. 6–11.

20. Ranky W. O. Dimethyl sulfoxide / W. O. Ranky, D. C. Nelson // Organic Sulfur Compounds : Vol. 1 / edd by : N. Knarasch. – N. Y. : Pergamon Press, 1961. – P. 170–182.

21. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Сообщение 2. Прямой синтез комплексов кобальта, никеля и меди с ацетонитрилом, диметилформамидом, диметилсульфоксидом и диметилацетамидом / [С. Н. Курсков, И. Н. Ивлева, И. П. Лаврентьев, О. С. Филипенко, М. Л. Хидекель] // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1976. – № 7. – С. 1442–1448.

22. Курсков С. Н. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Сообщение 4. Влияние природы металла, окисной пленки и компонентов среды / С. Н. Курсков, И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1979. – № 4. – С. 713–717.

23. Летучий Я. А. О природе соединений, окисляющих медь в системах амин – CCl_4 – O_2 / Я. А. Летучий, И. П. Лаврентьев,

М. Л. Хидекель // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1980. – № 6. – С. 1399–1402.

24. Летучий Я. А. Исследование окисления Fe, Co, Ni, Cu в системах L-галоидуглеводород, где L = пиридин-N-оксид, триметиламин-N-оксид, диметилсульфоксид, трифенилфосфиноксид / Я. А. Летучий, И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель // Координационная химия. – 1982. – Т. 8, вып. 11. – С. 1477–1484.

25. Нифонтова Г. А. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Состав и строение комплексов, полученных в системе $\text{Cu}^0 - \text{CCl}_4 - \text{Dmfa} - \text{L}$ / Г. А. Нифонтова, М. Г. Каплунов, И. П. Лаврентьев // Координационная химия. – 1989. – Т. 15, вып. 1. – С. 32–38.

26. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Сообщение 3. Прямой синтез хелатных комплексов металлов I A и VIII групп / [С. Н. Курсков, И. Н. Ивлева, И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель] // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1977. – № 8. – С. 1708–1711.

27. Дорофеенко Г. Н. / Г. Н. Дорофеенко, Ю. И. Рябухин // Журнал общей химии. – 1978. – Т. 48, № 7. – С. 1668–1672.

28. 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.

29. Рябухин Ю. И. Нуклеофильные реакции карбонильных соединений / Ю. И. Рябухин, Л. Н. Фалеева, Т. В. Ковалева // Саратов : Изд. СГУ. – 1982. – 120 с.

30. Кокозей В. М. Взаємодія металічних порошоків та оксидів металів з розчинами солей амонію : автореферат дис. на здобуття наук. ступеня д-р хім. наук : 02.00.01 / Кокозей Володимир Миколайович. – Київ, 1994. – 40 с.

31. Нестеров Д. С. Прямий синтез, будова та властивості гетеротриметалічних комплексів з аміноспиртами на основі міді та кобальту : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.01 / Нестеров Дмитро Сергійович. – Київ, 2007. – 28 с.

32. Кокозей В. Н. Смешанные комплексы меди(II) с некоторыми аминами / В. Н. Кокозей, В. А. Павленко // Украинский хим. журнал. – 1978. – Т. 44, № 9. – С. 921–924.

33. Кинетические закономерности окисления меди четыреххлористым углеродом в диполярных апротонных растворителях /

[В. П. Сергеева, А. В. Кондин, В. Н. Алясов, Г. П. Шульпин, В. П. Масленников] // Журнал общей химии. – 1990. – Т. 60, вып. 10. – С. 1708–1711.

34. Кинетические закономерности окисления меди 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохиноном в апротонных диполярных растворителях / [А. В. Кондин, Н. В. Березина, В. К. Чаркасова, В. П. Масленников] // Журнал общей химии. – 1993. – Т. 63, вып. 10. – С. 2210–2015.

35. Окисление металлического магния бромистым этилом в диполярных апротонных растворителях / [А. В. Кондин, В. Н. Алясов, В. С. Забурдяев и др.] // Журнал общей химии. – 1990. – Т. 60, вып. 6. – С. 1219–1225.

36. Окисление металлического магния алкилгалогенидами в диполярных апротонных растворителях / А. В. Кондин, М. Ю. Смирнова, В. П. Масленников // Журнал общей химии. – 1994. – Т. 64, вып. 1. – С. 35–37.

37. Окисление магния в присутствии координирующих растворителей / [С. В. Масленников, Е. Н. Кириллов, Н. В. Березина и др.] // Журнал общей химии. – 1997. – Т. 67, вып. 5. – С. 714–718.

38. Новикова А. Н. Влияние природы растворителя на процесс дегалогенирования бензилгалогенидов никелем в присутствии кислорода / А. Н. Новикова, А. М. Егоров, С. А. Матюхова // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6. – С. 1–4.

39. Окисление металлического кадмия йодистым этилом в диполярных апротонных растворителях / [А. В. Кондин, В. Н. Алясов, А. А. Ульянов и др.] // Журнал общей химии. – 1991. – Т. 61, вып. 12. – С. 2700–2706.

40. Кужаров А. С. Образование координационных соединений на трущихся поверхностях металлов. I. Салицилальанилинаты двухвалентной меди / А. С. Кужаров, Г. П. Барчан, В. В. Чуваев // Журнал физ. химии. – 1977. – Т. 51, вып. 11. – С. 2949–2951.

41. Кужаров А. С. Реализация координационных соединений на трущихся поверхностях металлов. III. Новый механохимический способ получения комплексных соединений / А. С. Кужаров, А. Д. Гарновский, А. А. Кутьков // Журнал общей химии. – 1979. – Т. 49, № 4. – С. 861–864.

42. Кужаров Александр Сергеевич. Координационная трибохимия избирательного переноса : дис. ... докт. техн. наук : 05.02.04, 02.00.04 / Кужаров Александр Сергеевич. – Ростов-на-Дону, 1991. – 513 с.

43. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання / [А. П. Ранський, С. В. Бойченко, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко та ін.]. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 328 с.

44. Ранський Анатолій Петрович. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами : дис. ... докт. хім. наук : 02.00.01 / Ранський Анатолій Петрович. – Дніпропетровськ, 2003. – 327 с.

45. А. с. 1409643 СССР, МКИ4 С 10 М 141/08. Смазочная композиция / Б. А. Бовыкин, И. Г. Плошенко, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, А. Я. Штанько, С. П. Суховой, В. Д. Седлецкий. – заявл. 26.02.1986 ; опубл. 15.07.1988, Бюл. № 26.

46. А. с. 1471550 СССР, МКИ4 С 10 М 159/18. Смазочная композиция / И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, О. В. Коваленко, В. И. Коляда. – № 4149298 ; заявл. 24.10.1986.

47. А. с. 1547299 СССР, МКИ5 С 10 М 135/20. Смазочная композиция / И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, В. И. Коляда, А. А. Митрохин, В. И. Опаренко, О. В. Коваленко. – № 4465510/31–04 ; заявл. 26.07.1988.

48. А. с. 1642752 СССР, МКИ5 С 10 М 135/14. Смазочная композиция / И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, В. И. Коляда, С. М. Волков, С. Ю. Заседателев, В. В. Харитонов, П. Н. Узункоян, Э. Б. Иванкина, Н. Г. Кожаева. – № 4718936/04 ; заявл. 11.07.1989.

2 СИНТЕЗ СПОЛУК І МЕТОДИ ЇХНЬОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

В розділі наведені дані щодо синтезу тіоамідів різного заміщення модифікованою реакцією Вільгеродта–Кіндлера, синтезу координаційних сполук купруму(II) на їхній основі прямим, традиційним методами та синтезом метал-хелатів купруму(II) в парах тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» при розчиненні металеві міді, що входить до складу бронзи; наведені методи дослідження будови та фізико-хімічних властивостей синтезованих сполук, методи дослідження їхніх властивостей, що визначають можливе їхнє практичне використання в різних галузях промисловості та сільського господарства.

2.1 Вихідні реагенти

При синтезі координаційних сполук купруму(II) на основі заміщених тіоамідів використовували порошок міді з розміром частинок $8,0 \pm 1,1$ мкм (75 % об.), визначений на мікроседиментометрі Saishin SKC-2000S (Japan). Металеву мідь перед використанням активували, обробляючи її хлоридною кислотою (10–12 % мас.) протягом 5 хв. Потім порошок міді відфільтровували на фільтрі Шотта, ретельно промивали дистильованою водою, сушили та зберігали в герметичній тарі.

Використані неорганічні сполуки $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH та сірка відповідали кваліфікації «ч». Органічні розчинники відповідали кваліфікації «хч». Основні фізико-хімічні характеристики органічних розчинників відповідають даним, що наведені в [1–3]. Органічні розчинники при необхідності осушували плавленням хлоридом кальцію та переганяли [1, 4].

2.2 Методи дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих сполук

Купрум в синтезованих координаційних сполуках визначали методом комплексонометричного титрування [5] та атомно-абсорбційної спектроскопії [6], сульфур – методом Шенигера [7], а нітроген – методом К'ельдаля [7]. Для визначення купруму наважку 0,2–0,3 г координаційної сполуки розкладали методом мокрої мінералізації з використанням концентрованої нітратної кислоти. Отриманий розчин переносили в мірну колбу об'ємом 100 мл, доводили дистильованою водою до риски та перемішували. Розчин використовували для визначення вмісту металу комплексонометричним титруванням розчином динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в присутності ін-

дикатора мурексиду. Визначення купруму методом атомно-абсорбційної спектроскопії з полум'яною атомізацією проводили на спектрофотометрі С-115 ПКРС на довжині хвилі 324,7 нм. Для побудови градуювального графіка готували серію робочих стандартних розчинів, використовуючи Державний стандартний розчин солей (ГСОРМ-7) з масовою концентрацією елементів 1,0 мг/мл. Градувальний графік будували в день аналізу.

При обробці даних розраховували такі основні характеристики вибірки: середнє (математичне очікування), дисперсію, стандартне відхилення, довірчий інтервал [8]. Довірчу ймовірність P приймали рівною 0,95.

Хроматографічний аналіз диметилсульфіду проводили на приладі Chrom-5 з колонкою ОУ-222 на хроматроні N-Super. Температура колонки 80–170 °С. Програмування температури від 80 до 150 °С і від 150 до 170 °С із швидкістю 10 град/хв. Витримка 2 хв при 80 °С і 10 хв при 170 °С.

ІЧ-спектри поглинання сполук (зразки готували у вигляді таблеток з KBr) в діапазоні частот 400–4000 cm^{-1} реєстрували на приладі Specord 75 IR та методом ІЧ-спектроскопії дифузного відбиття на Фур'є спектрометрі Nicolet iS10 фірми Thermo Fisher Scientific в спектральному діапазоні 375–4000 cm^{-1} з максимальною роздільною здатністю 0,4 cm^{-1} . Співвідношення сигнал/шум: 35000:1 пік-до-пік при вимірюванні протягом однієї хвилини при розподільчій здатності 4 cm^{-1} . Обробка спектрів здійснювалась на ліцензійному русифікованому програмному забезпеченні OMNIC 8.0 (Windows XP, Vista). Частоти поглинання синтезованих сполук ідентифікували на основі загальноприйнятих – монографії [9–11] та оригінальні роботи [12, 13].

Спектри ^1H ЯМР реєстрували на радіоспектрометрах Varian VXR-200 (200 МГц) і Varian VXR-400 (400 МГц) для розчинів сполук ДМСО- d_6 з використанням внутрішнього стандарту ТМС.

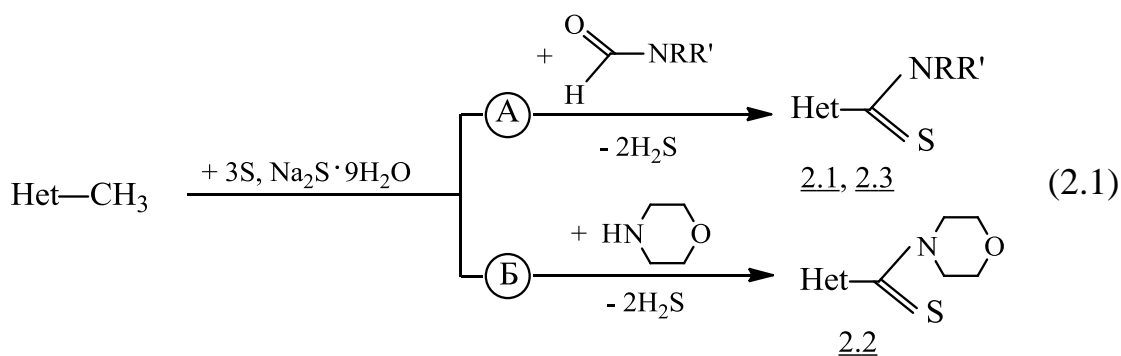
РСА монокристалу $[\text{Cu}(\text{HL}_7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ проводили при 293 К на автоматичному чотирикružному дифрактометрі «Siemens P3/PC» (MoK $_{\alpha}$ -випромінювання, графітовий монохроматор, метод сканування $\Theta/2\Theta$). Всього зібрано 3757 відображень, 3401 із них – незалежні, $R_{\text{int}} = 0,0740$. Кристали моноклінні, пр. гр. $P2_{1/n}$; $a = 8,2001(3) \text{ \AA}$, $b = 20,8052(5) \text{ \AA}$, $c = 11,3421(4) \text{ \AA}$; $\beta = 95,76(3)$, $V = 1925,31(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Для складу $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ $M = 927,74$ г/моль, $\rho_{\text{розрах.}} = 1,600$ г/см 3 , $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 1,537$ мм $^{-1}$, $F(000) = 948$.

Структуру розшифровано прямим методом і уточнено методом найменших квадратів за F^2 у повноматричному анізотропному наближенні з використанням комплексу програм SHELXTL [14]. Атоми гідрогену метильних груп задані геометрично. В кристалі присутні дві сольватовані молекули метилового спирту. Повноматричне анізотропне уточнення неводневих атомів завершено при $R = 0,064$ по 1918 відображень з $I \geq 2\sigma(I)$, $S = 1,103$.

РСА комплексу $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot \text{DMCO}$. Кристали моноклінні, $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})\text{Cl}_2] \cdot \text{DMCO}$ при 100 К, $a = 7,074(4) \text{ \AA}$, $b = 17,8880(4) \text{ \AA}$, $c = 13,311(3) \text{ \AA}$, $\beta = 101,4(3)$, $V = 1650,4(3) \text{ \AA}^3$, $Mr = 835,69$, $Z = 4$, просторова група $P21/c$, $\rho_{\text{розрах.}} = 1,682 \text{ г/см}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1,90 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 852$. Параметри елементарної комірки та інтенсивності 13886 відзеркалень (2856 незалежних, $R_{\text{int}} = 0,09$) виміряні на дифрактометрі «Xcalibur-3» ($\text{MoK}\alpha$ -випромінювання, CCD детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування, $2\Theta_{\text{макс}} = 50^\circ$). Врахування поглинання було проведено аналітично ($T_{\text{min}} = 0,407$, $T_{\text{max}} = 0,799$). Структуру розшифровано прямим методом з використанням програм SHELXTL [14]. Положення атомів гідрогену знайдено із різницевого синтезу електронної густини і уточнено за моделлю «наїзника» з $U_{\text{ізо}} = nU_{\text{екв}}$ неводневого атома, зв'язаного з даним водневим ($n = 1,5$ для метильних груп і $n = 1,2$ для інших атомів гідрогену). Структура уточнена за F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів до $wR_2 = 0,20$ за 2815 відзеркаленнями ($R_1 = 0,07$ за 2131 відзеркаленнями з $F > 4\sigma(F)$, $S = 1,118$).

2.3 Синтез заміщених тіоамідів

В продовження дослідження синтезу тіоамідів різного заміщення модифікованою реакцією Вільгеродта–Кіндлера [15, 16] нами були додатково отримані тіоаміди 2.1–2.3 за загальною схемою:



2.1: бензтіазоліл-2, $R = R' = \text{CH}_3$; 2.2: бензтіазоліл-2, $R + R' = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$;
2.3: бензімідазоліл-2, $R = R' = \text{CH}_3$

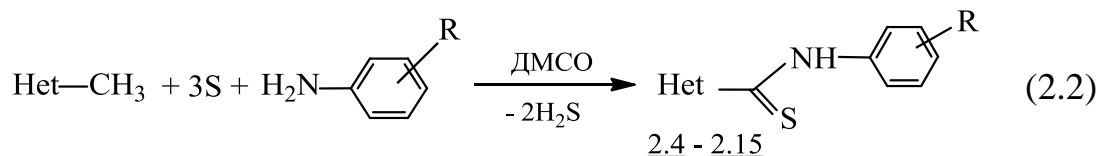
Основні методи синтезу тіоамідів 2.1–2.3 наведені нижче.

Бензтіазол-2-N,N-диметилкарботіоамід 2.1. Метод А. В тригорлий реактор об'ємом 500 мл, обладнаний зворотнім холодильником, мішалкою з затвором та термометром додавали 44,8 г (0,30 моль) 2-метилбензтіазолу, 38,0 г (0,52 моль) диметилформаїду, 29,1 г (0,91 моль) сірки та 6 г (25 ммоль) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. При перемішуванні реакційну масу нагрівали на масляній бані до температури 150–160 °С та витримували протягом 9 годин. Реакційну масу охолоджували та при температурі 50 °С обробляли 5 % розчином NaOH (3×350 мл) протягом трьох годин (3×60 хв) Лужні розчини об'єднували та відфільтровували від твердого осаду, що не розчинився, обробляли 10 % розчином хлоридної кислоти до рН = 5–6. Осад жовтого кольору, що при цьому утворився, відфільтровували, ретельно промивали водою до рН = 7, висушували в ексікаторі над CaCl_2 та перекристалізували із водного ізопропілового спирту з додаванням активованого вугілля. Вихід 23,3 г (35%), $T_{\text{пл}} = 103\text{--}105$ °С. Знайдено, %: N 12,09; S 28,37. Для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ вираховано, %: N 12,60; S 28,84. ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6 , ТМС), δ_{H} : 2,49с, 3,17с, 3,63д (6H, CH_3); 7,47д, 7,53д, 8,02г (4H, $\text{C}_{\text{тет.}}\text{-H}$).













Сполуку 2.3 синтезували аналогічно.

Бензтіазол-2-карботіоморфолід 2.2. Метод Б. В тригорлий реактор, обладнаний зворотнім холодильником, мішалкою, термометром та насадкою Діна–Старка додавали 14,9 г (0,10 моль) 2-метилбензтіазолу, 10,5 г (0,12 моль) морфоліну, 9,6 г (0,3 моль) сірки, 1,92 г (8 ммоль) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та 10 мл бензолу. Реакційну суміш нагрівали при перемішуванні до повної азеотропної відгонки кристалізаційної води (азеотроп бензол – вода), потім піднімали температуру до 150–160 °С та витримували реакційну суміш протягом 5–6 годин до закінчення інтенсивного виділення сірководню. Виділення сірководню контролювали якісною реакцією на катіон плюмбуму(II). Реакційну масу охолоджували, додавали в реактор 65 мл ізопропілового спирту, нагрівали при перемішуванні до розчинення продуктів реакції. Спиртовий розчин фільтрували на фільтрі Шотта, а осад, що не розчинився, промивали холодним ізопропіловим спиртом. Спиртовий розчин охолоджували до 10 °С, осад жовтого кольору, що при цьому утворився, відфільтровували, промивали холодним ізопропіловим спиртом (3×5 мл), висушували в ексікаторі над CaCl_2 та перекристалізували із водного ізопропілового спирту з додаванням активованого вугілля. Вихід 12,5 г (47,8 %), $T_{\text{пл}} = 129\text{--}130$ °С. Знайдено, %: N 10,23; S 24,17. Для $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}_2$ вираховано, %: N 10,72; S 24,53.

Гетероциклічні тіоаміди, що були використані в цій роботі, отримували за схемою:



де Het: піридил-2, хіноліл-2, бензімідазоліл-2, бензтіазоліл-2; R = H, Alk, OAlk, Hal.

Сполука	<u>2.4</u>	<u>2.5</u>	<u>2.6</u>	<u>2.7</u>	<u>2.8</u>	<u>2.9</u>
Het						
R	H	CH ₃ -4	OCH ₃ -4	H	OC ₂ H ₅ -2	H
Сполука	<u>2.10</u>	<u>2.11</u>	<u>2.12</u>	<u>2.13</u>	<u>2.14</u>	<u>2.15</u>
Het						
R	CH ₃ -4	OCH ₃ -4	Br-4	H	Cl-4	Br-4

Загальна методика отримання гетероциклічних тіоамідів 2.4–2.15 наведена нижче.

Бензімідазол-2-N-(4-бромфеніл)карботіоамід 2.12. В реактор з механічною мішалкою, термометром та зворотнім холодильником завантажували 26,4 г (0,2 моль) 2-метилбензімідазолу, 36,1 г (0,21 моль) п-броманіліну, 19,2 г (0,6 моль) сірки, 3,6 г (15 ммоль) Na₂S·9H₂O і 30 мл ДМСО. Реакційну суміш нагрівали при температурі 110–120°C протягом 1,5 години без зворотнього холодильника, після цього приєднували зворотній холодильник та нагрівали реакційну суміш при температурі 130–140°C протягом 10 годин. Реакційну масу охолоджували до 70–80°C та екстрагували 5% розчином NaOH (3 × 250 мл). Лужні екстракти об'єднували, фільтрували гарячий розчин від домішок, охолоджували до кімнатної температури і підкисляли розбавленою сульфатною кислотою до pH = 5–6. Жовтий осад, що випав, фільтрували, висушували та перекристалізували із водного ізопропілового спирту; переосаджували із розбавленого розчину NaOH та перекристалізували із водного СН₃ОН. Вихід 46,8 г (70,5%). T_{пл} = 159,5–160°C.

Аналогічно синтезували інші сполуки 2.4–2.15.

2.4 Методики синтезу координаційних сполук купруму(II) на основі заміщених тіоамідів

2.4.1 Прямий синтез координаційних сполук

Координаційні сполуки синтезували на лабораторній установці (рис. 2.1) в режимі примусової подачі кисню повітря (режим I) та в інертній атмосфері N_2 (режим II).

Синтез координаційних сполук $[Cu(HL^{9,10})I_2]_2$.

Ди(μ-йодо)-дйодо-біс[бензімідазол-2-N-(4-метоксифеніл)карботіоамід]купруму(II) 3.2. Метод В. До розчину 0,85 г (3,0 ммоль) бензімідазол-2-N-(4-метоксифеніл)карботіоаміду в 60 мл ІПС додавали 1,9 г (7,5 ммоль) йоду в 6,5 мл йодоводневої кислоти, а потім 0,19 г (3,0 ммоль) мідного порошку. Отриману реакційну суміш витримували при температурі 25 °С протягом 3,5 годин з інтенсивним перемішуванням та примусовою подачею кисню повітря в зону реакції. Осад коричневого кольору, що при цьому утворився, відфільтровували на фільтрі Шотта, ретельно промивали безводним ІПС (3×10 мл) і висушували в сушильній шафі при 90–100 °С. Вихід 1,19 г (66 %). $T_{пл} = 224–228$ °С.

Аналогічно синтезували сполуку 3.1.

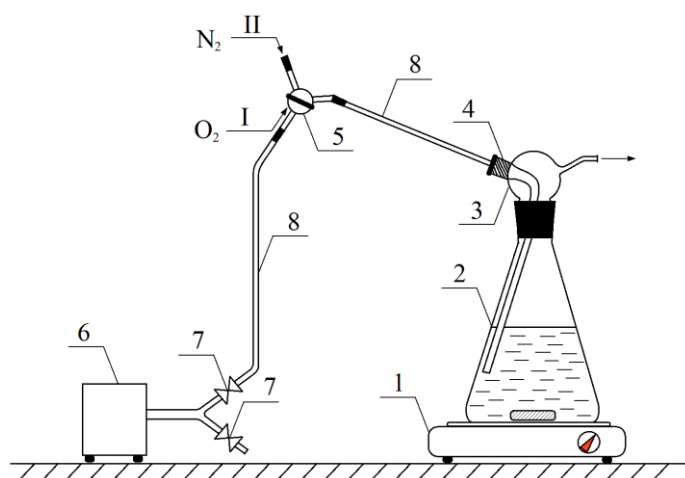


Рисунок 2.1 – Лабораторна установка прямого синтезу координаційних сполук $Cu(II)$ із заміщеними тіоамідами: 1 – магнітна мішалка; 2 – реактор комплексоутворення; 3 – насадка К'ельдаля; 4 – скляна трубка для подачі N_2 або O_2 повітря; 5 – триходовий кран; 6 – мікрокомпресор; 7 – крани; 8 – трубопроводи із ПВХ; I – лінія примусової подачі кисню повітря; II – лінія подачі інертного газу

Синтез координаційних сполук $[Cu(HL)Cl_2]_2 \cdot xCH_3OH$ ($x = 0, 2$).

Ди(μ-хлоро)-дихлоро-біс[бензімідазол-2-N-(4-етоксифеніл)карботіоамід]купруму(II), сольватований метанолом 3.8. Метод А. Розчин 4,46 г (15,0 ммоль) бензімідазол-2-N-(4-етоксифеніл)карботіоаміду в

200 мл гарячого безводного метилового спирту підкисляли 9 мл (90,0 ммоль) 30 %-розчину хлоридної кислоти, а потім, при перемішуванні, додавали 0,95 г (15,0 ммоль) мідного порошку. Отриману реакційну суміш швидко охолоджували до температури 20 °С і витримували при інтенсивному перемішуванні протягом 11 годин. Осад фіолетово-коричневого кольору, що утворився, відфільтрували на фільтрі Шотта, ретельно промивали безводним метанолом (2 × 15 мл) і висушували в ексікаторі над CaCl₂. Вихід 5,96 г (92 %), T_{пл} (з розкл.) = 200–207 °С. Знайдено, %: N 5,98; S 6,57; Cu 13,54. Для [Cu₂(C₃₂H₃₀N₆O₂S₂)Cl₄] · 2CH₃OH вираховано, %: N 6,04; S 6,91; Cu 13,70.

Ди(μ-хлоро)-дихлоро-біс[бензімідазол-2-N-(феніл)карботіоамід]дикупрум(II) 3.9. Метод А. Розчин 3,80 г (15,0 ммоль) бензімідазол-2-N-(феніл)карботіоаміда в 200 мл гарячого безводного ізопропілового спирту підкисляли 9 мл (90,0 ммоль) 30 %-го розчину хлоридної кислоти, а потім, при перемішуванні, додавали 0,95 г (15,0 ммоль) мідного порошку. Отриману реакційну суміш швидко охолоджували до температури 20 °С і витримували при інтенсивному перемішуванні протягом 11 годин. Осад зеленувато-коричневого кольору, що при цьому утворився, відфільтровували на фільтрі Шотта, ретельно промивали безводним ІПС (2 × 15 мл) і висушували в сушильній шафі при 90–100 °С. Вихід 3,37 г (58 %). T_{пл} = 235–238 °С.

Аналогічно синтезували сполуки 3.4–3.7, 3.10–3.12.

Ди(μ-хлоро)-дихлоро-біс[бензімідазол-2-N-(4-метилфеніл)карботіоамід]дикупрум(II) 3.10d. До розчину 1,60 г (6,0 ммоль) бензімідазол-2-N-(4-метилфеніл)карботіоаміда в 6 мл ДМСО додавали 18,0 мл (160 ммоль) трет-бутилхлориду, а потім 0,38 г (6,0 ммоль) мідного порошку. Отриману реакційну суміш витримували при перемішуванні та температурі 20 °С протягом 2,5 годин. Далі реакційну колбу облаштовували зворотнім холодильником, піднімали температуру до 60 °С та витримували реакційну масу протягом 30 хвилин, охолоджували її до температури 20 °С та розбавляли 30 мл метилового спирту. В кінці реакції додавали 4,4 мл (44,0 ммоль) 30 %-го розчину хлоридної кислоти та витримували реакційну суміш протягом 10 хвилин. Осад зеленого кольору, що при цьому утворився, відфільтровували на фільтрі Шотта, ретельно промивали метиловим спиртом (2 × 15 мл) і висушували в сушильній шафі при 90–100 °С. Вихід 2,00 г (83 %). T_{пл} = 214–219 °С.

Аналогічно синтезували сполуки 3.10a–3.10c.

Ди(μ-хлоро)-дихлоро-біс[бензімідазол-2-N-(4-бромфеніл)карботіоамід]дикупрум(II) 3.12. Метод Б. До розчину 2,00 г (6,0 ммоль) бензімідазол-2-N-(4-бромфеніл)карботіоаміда в 120 мл гарячого безводного ізопропилового спирту, підкисленого 12 мл (120,0 ммоль) 30 %-го розчину хлоридної кислоти, додавали 0,43 г (3,0 ммоль) оксиду купруму(I). Реакційну масу при перемішуванні та примусовій подачі кисню повітря витримували протягом 3,5 годин при температурі 60 °С. Осад зеленого кольору, що при цьому утворився, відфільтровували на фільтрі Шотта, ретельно промивали безводним ІПС (2 × 15 мл) і висушували в сушильній шафі при 90–100 °С. Вихід 2,21 г (79 %). $T_{пл} = 219–222\text{ °С}$.

Синтез координаційних сполук $[Cu(HL)Cl_2] \cdot x(CH_3)_2SO$ ($x = 0, 1$).

Дихлоро-[бензімідазол-2-(N,N-диметил)карботіоамід]купруму(II), сольватований ДМСО 3.13. До розчину 4,10 г (20,0 ммоль) бензімідазол-2-(N,N-диметил)карботіоаміду в 30 мл безводного ДМСО додавали 80 мл CCl_4 , потім – 1,28 г (20,0 ммоль) металеві міді. Реакційну масу перемішували за кімнатної температури з примусовою подачею азоту з об'ємною часткою 99,99 % в реакційну зону протягом 1,5–2,0 годин до повного розчинення металеві міді. Далі реакційну колбу облаштовували зворотнім холодильником, піднімали температуру до 60 °С та витримували реакційну масу протягом 30 хв. Після чого розчин охолоджували до 0–10 °С та витримували протягом 8 годин до утворення осаду темно-зеленого кольору. Осад відфільтровували, ретельно промивали холодним ізопропіловим спиртом (3 × 15 мл) та висушували в ексікаторі над $CaCl_2$. Вихід 5,85 г (70 %), $T_{пл}$ (з розкл.) = 159–160 °С. Знайдено, %: N 9,88; S 15,07; Cu 15,20. Для $[Cu(C_{10}H_{11}N_3S)Cl_2] \cdot (CH_3)_2SO$ вираховано, %: N 10,06; S 15,34; Cu 15,21. ІЧ (KBr, $\nu\text{ см}^{-1}$): $NH_{гет}$ 3135ср; «В»-смуга 1570с, 1380ср, 1327с; «D»-смуга 1270с, 1245ср, 917сл; «Е»-смуга 800ср, 770с; $\nu(S=O)$ 1058дс.

Синтез координаційних сполук CuL_2^3 .

Біс(N-фенілтіоніколінамідато)купруму(II) 3.15i. Метод А. Розчин 3,22 г (15,0 ммоль) N-фенілпіридин-2-карботіоаміду в 14 мл ДМСО підкисляли 12,9 мл льодової оцтової кислоти, а потім при перемішуванні та примусовій подачі кисню повітря додавали 0,48 г (7,5 ммоль) мідного порошку. Реакційну масу перемішували за кімнатної темпе-

ратури протягом 1,5 години до повного розчинення металевої міді. Осад бордового кольору, що утворився, відфільтровували на фільтрі Шотта, ретельно промивали безводним метанолом (2×15 мл) і висушували в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 3,27 г (89 %). $T_{\text{пл}} = 209\text{--}211$ °С.

Аналогічно синтезували сполуки 3.15a–3.15f, 3.13k, використовуючи як розчинник тіоаміду бензол, ацетонітрил, ацетон, етилацетат, діетиловий етер, ДМФА, піридин відповідно.

2.4.2 Традиційний синтез координаційних сполук

Ди(μ-хлоро)-дихлоро-біс[бензімідазол-2-N-(4-етоксифеніл)карботіоамід]купруму(II) 3.8. Метод В. При перемішуванні до розчину 4,46 г (15,0 ммоль) бензімідазол-2-N-(4-етоксифеніл)карботіоаміду в 100 мл безводного метилового спирту додавали при кімнатній температурі розчин 2,59 г (15,2 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 45 мл гарячого безводного метилового спирту та 3,8 мл (38,0 ммоль) 30 %-го розчину хлоридної кислоти. Реакційну масу витримували при перемішуванні та температурі 45–50 °С протягом 30 хвилин до утворення осаду фіолетово-коричневого кольору. Осад відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали безводним метанолом (3×15 мл) та висушували в сушильній шафі при 90–100 °С до постійної маси. Вихід 6,15 г (95 %), $T_{\text{пл}}$ (з розкл.) = 202–207 °С Знайдено, %: N 9,41; S 7,36; Cu 14,45. Для $[\text{Cu}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2)\text{Cl}_4]$ вираховано, %: N 9,73; S 7,43; Cu 14,72.

Аналогічно синтезували сполуки 3.10–3.12.

Дихлоро-[бензімідазол-2-(N,N-диметил)карботіоамід]купруму(II) 3.14. Метод Б. До розчину 4,10 г (20 ммоль) бензімідазол-2-(N,N-диметил)карботіоаміду в 150 мл гарячого безводного метилового спирту додавали розчин, що містив 3,41 г (20 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл того ж розчинника. Реакційну масу витримували при перемішуванні за кімнатної температури протягом 15 хвилин до утворення осаду світло-зеленого кольору. Надлишок метилового спирту відганяли на роторному вакуумному випарювачі до залишкового об'єму 50 мл. Після охолодження осад відфільтровували, промивали холодним метиловим спиртом (2×15 мл) та висушували в сушильній шафі при 90–100 °С до постійної маси. Вихід 6,32 г (93 %), $T_{\text{пл}}$ (з розкл.) = 261–264 °С. Знайдено, %: N 12,05; S 8,97; Cu 18,21. Для $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})\text{Cl}_2]$ вираховано, %: N 12,37; S 9,44; Cu 18,70. ІЧ (KBr, ν cm^{-1}): $\text{NH}_{\text{гет}}$ 3130ср, 3090ср; «В»-смуга 1582дс, 1557с, 1380с, 1325с; «D»-смуга 1290с, 1242ср, 972с; «E»-смуга 802ср, 762с, 745с.

Ди(μ-хлоро)-дихлоро-біс[бензімідазол-2-N-(феніл)карботіоамід]дикупрум(II) 3.9. Метод В. При перемішуванні до розчину 1,52 г (6,0 ммоль) бензімідазол-2-N-(феніл)карботіоаміду в 50 мл гарячого безводного ізопропилового спирту додавали 1,5 мл (15,3 ммоль) 30 %-го розчину хлоридної кислоти та 1,04 г (6,1 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл гарячого безводного ізопропилового спирту. Реакційну масу при перемішуванні та температурі 45–50 °С витримували 5–10 хвилин до утворення осаду зеленого кольору. Осад відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали безводним ІПС (3 × 15 мл) та висушували в сушильній шафі при 90–100 °С. Вихід 2,28 г (98 %). $T_{\text{пл}} = 239\text{--}240$ °С.

2.5 Методики дослідження функціональних властивостей синтезованих сполук

2.5.1 Методика дослідження протизношувальних та антифрикційних властивостей в трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45»

Приготування мастильних композицій. Приготування мастильних композицій 1–5. До 99,9 мл індустріальної оливи І-20А при нагріванні до 70–90 °С додавали 0,06 г тіоаміду ($\text{HL}^{13}\text{--HL}^{17}$) і перемішували до повного його розчинення. Отримані мастильні композиції охолоджували та проводили триботехнічні дослідження.

Приготування мастильних композицій 7, 11. До 3 мл ДМФА додавали 0,06 г тіоаміду (HL^{13} , HL^{17}), перемішували суміш до повного розчинення тіоаміду та додавали до 97 мл індустріальної оливи І-20А. При необхідності гомогенізацію мастильної композиції проводили при нагріванні до 70–90 °С, охолоджували та проводили триботехнічні дослідження.

Приготування мастильних композицій 8, 12. До 3 мл ДМФА додавали 0,06 г координаційної сполуки (CuL_2^{13} , CuL_2^{17}) нагрівали до 70 °С та перемішували до гомогенізації розчину. Отриману гомогенну суміш додавали до 97 мл заздалегідь нагрітої до 70–80 °С індустріальної оливи І-20А. Суміш перемішували до повної її гомогенізації, охолоджували та проводили триботехнічні дослідження.

Приготування мастильних композицій 9, 13 проводили аналогічно мастильним композиціям, відповідно, 8 і 12. При цьому, наприклад, замість координаційної сполуки CuL_2^{13} брали суміш $\text{HL}^{13} + \text{CuL}_2^{13}$ в співвідношенні 1 : 1.

Методика дослідження. Мастильні композиції досліджувалися на машині тертя СМЦ-2 з парами тертя «колодка-ролик», швидкість ковзання 3,0 м/с, шляхом тертя $3 \cdot 10^3$ м. Матеріал ролика – сталь 45, колодки – бронза БрАЖ 9-4. Початкова шорсткість 0,30–0,62 мкм для сталевого зразка і 0,62–0,80 мкм для бронзового [16]. Тривалість випробування однієї композиції 40 хв. Зміну температури в зоні тертя визначали хромель-копелевою термопарою та реєстрували на відповідній кривій стрічкової діаграми електронного потенціометра КСП-4. Силу тертя визначали за допомогою тензобалки. Зношування зразка реєстрували ваговим методом на аналітичних вагах 2 класу точності типу ВЛР-200. Величину зміни маси зразків визначали за формулою [17]:

$$\Delta m = m_n - m_k, \quad (2.2)$$

де m_n – початкова маса зразка, г; m_k – маса зразка в кінці дослідження, г.

З кривої моменту тертя на діаграмній стрічці знімали значення l в мм, що відповідають відхиленню рухомої каретки потенціометра КСП-4 на початку та в кінці дослідження (режим сталого вибіркового перенесення в парі тертя). За допомогою графіка тарування визначали відповідні моменти тертя M_{mp} за величиною відхилення l (мм) каретки потенціометра. Коефіцієнт тертя визначали за формулою:

$$f = \frac{M_{mp}}{r \cdot N}, \quad (2.3)$$

де M_{mp} – момент тертя в парі, що досліджується, Н·м; r – радіус рухомого ролика, м; N – загальне навантаження в парі тертя, Н.

Принципову схему установки дослідження триботехнічних характеристик мастильних композицій пари тертя «бронза – сталь» наведено на рис. 2.2 [16].

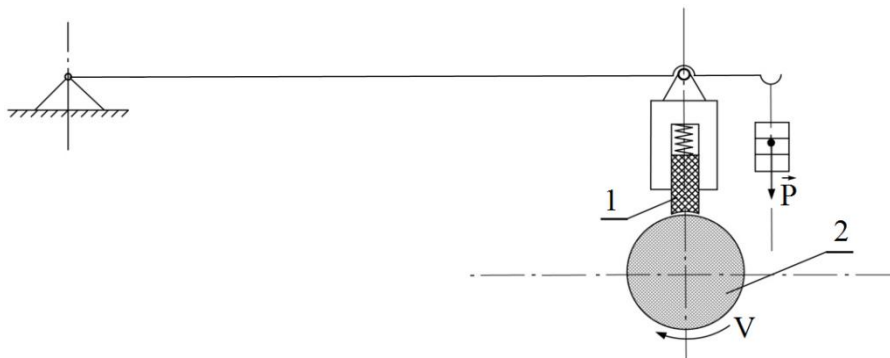


Рисунок 2.2 – Принципова схема установки дослідження триботехнічних характеристик пари тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» на машині тертя типу СМЦ-2: 1 – бронзова колодка БрАЖ 9-4; 2 – сталевий ролик сталь 45

2.5.2 Методики дослідження рістрегулювальної активності синтезованих сполук

Рістрегулювальну активність синтезованих сполук встановлювали за схожістю насіння деяких сільськогосподарських рослин, збільшенням маси їхніх проростків, довжиною 2-го міжвузля та приростом сирої вегетативної маси.

В лабораторних умовах проводили дослідження на насінні пшениці, кукурудзи, соняшника та салату сорту «Берлінський». Сухе насіння пшениці, кукурудзи та соняшника розкладали в чашки Петрі і заливали 6 мл розчину препарату в концентрації 1–10–100 мг/л. Контроль – 6 мл води без препарату. Потім чашки Петрі поміщали в термостат на чотири доби. Після закінчення цього терміну проводили зважування дослідного і контрольного зразків. В чашки Петрі на фільтрувальний папір, змочений 4 мл препарату, розкладали по 25 зернят салату сорту «Берлінський», по 4 чашки на варіант. Контроль – 4 мл води без препарату. Чашки поміщали в термостат при 70 °С. Через 2 доби підраховували кількість пророслих зернят в кожній чашці.

В тепличних умовах проводили дослідження в ємностях діаметром 25 см. Їх набивали ґрунтом і висаджували по 12 насінин квасолі. Через 3 доби після появи паростків квасоллю проріджували. В ємностях залишали по 5 однакових рослин. На дослідні і контрольний варіанти приходилось по 2 ємності з квасолею. Обробку проводили на десятій день після висівання насіння препаратами в дозі 4 мг/ємність (5 кг/га) і 0,025 мг/ємність (0,031 кг/га). Через два тижні після обробки препаратами проводили визначення маси сирої вегетативної маси, що виросла після обробки, і довжини другого міжвузля.

Література до розділу 2

1. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / [А. Вайсбергер, Э. Проскуэр, Дж. Руддик, Э. Тупс]. – М. : Иностранная литература, 1958. – 518 с.
2. Свойства органических соединений. Справочник / [под. ред. Потехина А. А.]. – Л. : Химия, 1984. – 520 с.
3. Крестов Г. А. Термодинамика процессов в растворах / Г. А. Крестов. – Л. : Химия, 1984. – 272 с.
4. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. Выпуск I и II / Ю. К. Юрьев. – М. : Изд-во МГУ, 1964. – 418 с.
5. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. : Химия, 1970. – 360 с.

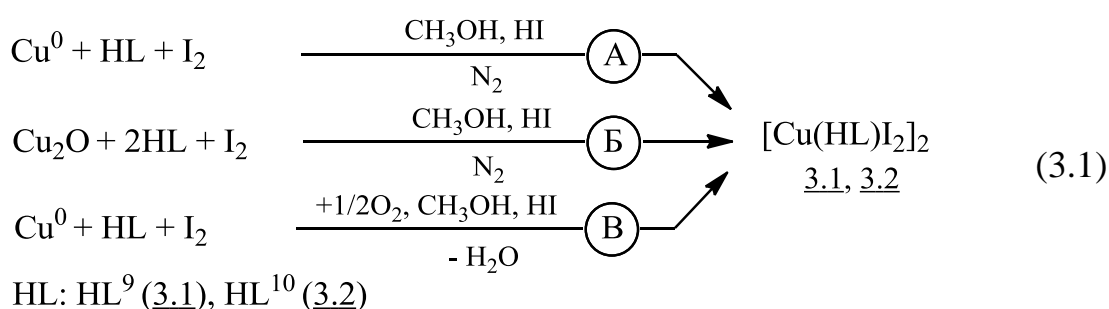
6. Хавезов И. Атомно-абсорбционная спектроскопия / И. Хавезов, Д. Цалев. – Л. : Химия, 1983. – 133 с.
7. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова. – М. : Химия, 1975. – 224 с.
8. Основы аналитической химии. Практическое руководство / [В. И. Фадеева, Т. Н. Шеховцова, В. М. Иванов и др.] – М. : Высш. шк., 2001. – 463 с.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1966. – 411 с.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1963. – 591 с.
11. Pretsch C. S. S. Tablice za odredivanje strukture organskih spajeva spektroskopskim metodama / C. S. S. Pretsch. // SKTH «Kemija u industriji». – Zagreb, 1982. – 1275 s.
12. Ранський Анатолій Петрович. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами : дис. ... док. хім. наук : 02.00.01 / Ранський Анатолій Петрович. – Дніпропетровськ, 2003. – 327 с.
13. A study of the Willgerodt–Kindler reaction to obtain thioamides and α -ketothioamides under solvent-less conditions / [J. E. Valdez-Rojas, H. Rios-Guerra, G. Ramirez-Sanchez, J. G. Penieres-Carrillo] // Can. J. Chem. – 2012. – V. 90. – P. 567–573.
14. Sheldrick G. M. SHELXTL PLUS. PC Version. A system of computer programs for the determination of structure from X-ray diffraction data. Rev. 5.1. – 1998.
15. Ранський А. П. Синтез, будова і реакції комплексоутворення ароматичних і гетероциклічних тіоамідів / А. П. Ранський, М. В. Євсєєва. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 127 с.
16. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання / [А. П. Ранський, С. В. Бойченко, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко та ін.]. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 328 с.
17. Дудка А. М. Методичні вказівки до виконання лабораторних та практичних робіт з дисципліни «Проектування триботехнічних систем» для студентів IV курсу спеціальності 6.090220 / А. М. Дудка, О. В. Стовпник, О. С. Кабат. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – 31 с.

3 СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ

3.1 Вплив природи окисника на утворення комплексів купруму(II) в системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio} - \text{Ox} - \text{Solv}$

3.1.1 Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^{9,10}) - \text{I}_2 \cdot \text{HI} - \text{CH}_3\text{OH}$

В огляді [1] відмічається можливість використання галогенів (Cl_2 , Br_2 , I_2) при окисненні Mn, Co, Ni, Fe, V, Ti в ацетонітрилі з утворенням координаційних сполук різної будови в залежності від природи металу та галогену. В зв'язку з зазначеним вище в цьому підрозділі нами досліджено нову систему отримання координаційних сполук купруму(II) прямим синтезом, а саме: $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^{9,10}) - \text{I}_2 \cdot \text{HI} - \text{CH}_3\text{OH}$. Якщо розглядати прямий синтез координаційних сполук як окисно-відновну взаємодію, то серед нейтральних атомів галогенів спиртовий розчин кристалічного йоду в кислому середовищі має мінімальне значення окисно-відновного потенціалу ($\varphi^0 = +0,54 \text{ В}$, табл. 3.1). Проте, серед інших галогенів I_2 є найменш токсичним, а саме використання його спиртових розчинів у кислому середовищі при проведенні прямого синтезу в неізолюваній системі суттєво підвищує також і окисні властивості кисню повітря ($\varphi_1^0 = 1,23 \text{ В}$, $\varphi_2^0 = +0,68 \text{ В}$, табл. 3.1). Тому нами була досліджена система $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^{9,10}) - \text{I}_2 \cdot \text{HI} - \text{CH}_3\text{OH}$ в інертному середовищі (методи А, Б) та в присутності кисню повітря (метод В) за загальною схемою:



Встановлено, що як в інертному середовищі (окисник I_2 , методи А, Б) так і в атмосфері кисню повітря (окисники $\text{I}_2 + \text{O}_2$, метод В) використання надлишку йодоводневої кислоти забезпечує утворення координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL}^{9,10})\text{I}_2]_2$ з нейтральною формою (HL) тіоамідних лігандів.

Таблиця 3.1 – Окисно-відновні потенціали деяких напівреакцій [2]

Перехід	Середовище	Напівреакція Red – Ox	φ° , В; 25 °С
відновники: напівреакції окиснення			
$\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	кисле	$\text{Cu}^0_{\text{ТВ}} - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	+ 0,34
$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	кисле	$\text{Cu}_2\text{O}_{\text{ТВ}} + 2\text{H}^+ - 2e \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,21
$\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	кисле	$\text{Zn}^0_{\text{ТВ}} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	- 0,76
$\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{2+}$	кисле	$\text{Co}^0_{\text{ТВ}} - 2e \rightarrow \text{Co}^{2+}$	- 0,28
$\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	кисле	$\text{Ni}^0_{\text{ТВ}} - 2e \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	- 0,23
окисники: напівреакції відновлення			
$\text{F}^0 \rightarrow \text{F}^-$	лужне	$\text{F}_{2\text{Г}} + 2e \rightarrow 2\text{F}^-$	+ 2,87
$\text{Cl}^0 \rightarrow \text{Cl}^-$	лужне	$\text{Cl}_{2\text{Г}} + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+ 1,36
$\text{Br}^0 \rightarrow \text{Br}^-$	лужне	$\text{Br}_{2\text{Р}} + 2e \rightarrow 2\text{Br}^-$	+ 1,09
$\text{I}^0 \rightarrow \text{I}^-$	кисле	$\text{I}_{2\text{ТВ}} + 2e \rightarrow 2\text{I}^-$	+ 0,54
$\text{O}^0 \rightarrow \text{O}^{2-}$	сильно кисле	$\text{O}_{2\text{Г}} + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
$\text{O}^0 \rightarrow \text{O}^-$	слабко кисле	$\text{O}_{2\text{Г}} + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$	+ 0,68

Так, умови проведення синтезу та вихід кінцевих сполук 3.1, 3.2, що наведені в табл. 3.2, показують, що утворення цих сполук за методом А проходить з виходом 33,5 і 36,3 % мас. за 10,5 і 9,5 години, тоді як ці ж сполуки за методом Б утворюються уже з виходом 41,0 і 44,5 % мас. за відповідно 6,5 та 6,0 години.

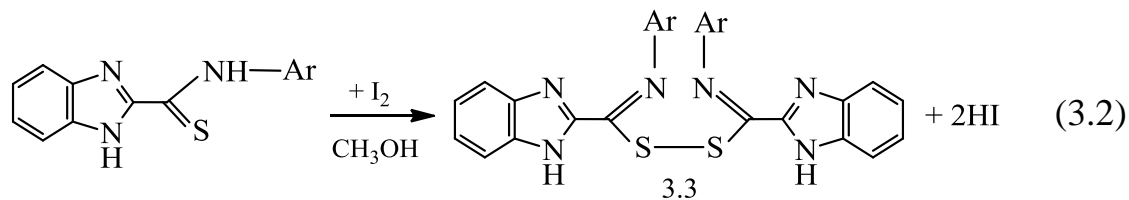
Таблиця 3.2 – Умови синтезу координаційних сполук купруму(II) загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{I}_2]_2$

Сполука	Метод синтезу	Час τ , год	Температура t , °С	Стехіометричне співвідношення реагентів	Вихід, %
<u>3.1</u>	А	10,5	20–25	$\nu(\text{HL}^9)/\nu(\text{Cu}^0) = 1,0;$ $\nu(\text{HI})/\nu(\text{Cu}^0) = 5,0$	33,5
	Б	6,5	20–25	$\nu(\text{HL}^9)/\nu(\text{Cu}_2\text{O}) = 2,0;$ $\nu(\text{HI})/\nu(\text{Cu}^0) = 5,0$	41,0
	В	3,5	20–25	$\nu(\text{HL}^9)/\nu(\text{Cu}^0) = 1,0;$ $\nu(\text{HI})/\nu(\text{Cu}^0) = 5,0$	64,0
<u>3.2</u>	А	9,5	20–25	$\nu(\text{HL}^{10})/\nu(\text{Cu}^0) = 1,0;$ $\nu(\text{HI})/\nu(\text{Cu}^0) = 5,0$	36,5
	Б	6,0	20–25	$\nu(\text{HL}^{10})/\nu(\text{Cu}_2\text{O}) = 2,0;$ $\nu(\text{HI})/\nu(\text{Cu}^0) = 5,0$	44,5
	В	3,5	20–25	$\nu(\text{HL}^{10})/\nu(\text{Cu}^0) = 1,0;$ $\nu(\text{HI})/\nu(\text{Cu}^0) = 5,0$	66,0

Це дозволяє зробити такі узагальнення:

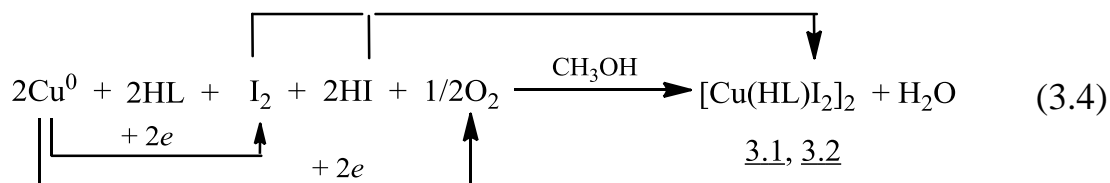
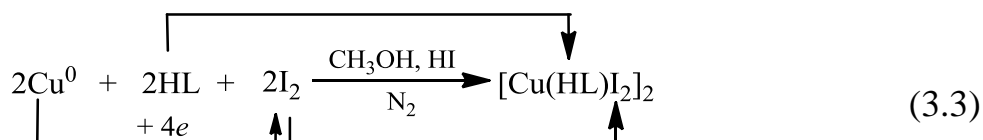
– окиснення міді проходить стадійно: $\text{Cu}^0 - e \rightarrow \text{Cu}^+ - e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (I + II стадія; метод А); $\text{Cu}^+ - e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (II стадія; метод Б). Різницю у

виходах координаційних сполук за методами А і Б в 7,5 % мас. можна пояснити проходженням побічної реакції окиснення тіоаміду йодом з утворенням дисульфідіду 3.3 у випадку більшого часу перебування тіоаміду в реакційній масі за методом А у порівнянні із методом Б:



– окиснення міді $\text{Cu}^0 - e \rightarrow \text{Cu}^+ - e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ за першою стадією (метод А; $\tau_{\text{I стадії}} = 10,5 - 6,5 = 4,0$ год) проходить з більшою швидкістю, ніж окиснення $\text{Cu}^+ - e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ за другою стадією (метод Б; $\tau_{\text{II стадії}} = 6,5$ год), що логічно відповідає зменшенню в кислому середовищі окисно-відновного потенціалу з $\varphi^{\circ}_{\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}} = + 0,34$ В до $\varphi^{\circ}_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}} = + 0,21$ В (див. табл. 3.1);

– окиснення міді за методом В проходить уже за 3,5 години з виходом координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL})\text{I}_2]_2$ 64,0 і 66,0 % мас. Очевидно, що у цьому випадку окиснення металеві міді проходить під дією 2-х окисників: йоду та кисню повітря (схема (3.4)) на відміну від окиснення порошкової міді лише йодом за схемою (3.3):



При цьому потенційними донорами катіону гідрогену ($2\text{H}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) можуть виступати як розчинник (CH_3OH), так і ліганди різної природи (тіоамід, HI). Однак, ні метиловий спирт (автопротоліз: $2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\overset{\ominus}{\text{O}} + \text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{OH}_2}$), ні тіоамідний ліганд (дисоціація слабкої NH-кислоти: $\text{HL} \rightleftharpoons \overset{\oplus}{\text{H}} + \overset{\ominus}{\text{L}}$) неспроможні конкурувати з дисо-

ціацією сильної $\text{HI} \longrightarrow \overset{\oplus}{\text{H}} + \overset{\ominus}{\text{I}}$ та наступною участю йодид-іонів (метод В) в утворенні координаційних сполук за схемами (3.3) і (3.4).

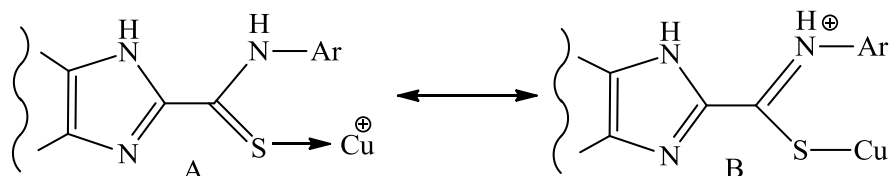
Склад синтезованих сполук 3.1, 3.2 встановлювали елементним аналізом, а їхню будову ІЧ-спектроскопією. Сполуки 3.1, 3.2 є «класичними» хелатами купруму(II) коричневого або бордового кольору з досить високими температурами плавлення з розкладанням (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Фізико-хімічні властивості координаційних сполук купруму(II) загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{I}_2]_2$

Сполука	Метод синтезу	Колір	Т _{пл} (з розкл.), °С	Знайдено Розраховано, %			Брутто-формула	Вихід, %
				N	S	Cu		
<u>3.1</u>	А	бордовий	203–213	$\frac{6,83}{7,19}$	$\frac{5,18}{5,48}$	$\frac{10,25}{10,87}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{I}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$	33,5
	Б	бордовий	200–214	$\frac{6,77}{7,19}$	$\frac{5,27}{5,48}$	$\frac{10,29}{10,87}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{I}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$	41,0
	В	бордовий	209–215	$\frac{6,68}{7,19}$	$\frac{5,14}{5,48}$	$\frac{10,32}{10,87}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{I}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$	64,0
<u>3.2</u>	А	коричневий	198–225	$\frac{6,53}{7,00}$	$\frac{4,89}{5,34}$	$\frac{10,08}{10,58}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{I}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}_2$	36,5
	Б	коричневий	200–224	$\frac{6,67}{7,00}$	$\frac{5,03}{5,34}$	$\frac{10,12}{10,58}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{I}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}_2$	44,5
	В	коричневий	224–228	$\frac{6,61}{7,00}$	$\frac{5,24}{5,34}$	$\frac{10,14}{10,58}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{I}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}_2$	66,0

В ІЧ-спектрах координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами досить складно розрізнити «чисті» коливання окремих зв'язків $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}-\text{N}$ тіоамідної групи ($-\text{C}(=\text{S})\text{NH}-$), що пояснюється їхнім спряженням при утворенні хелатного вузла CuN_2S_2 . Тому для інтерпретації отриманих спектрів була використана концепція «тіоамідних смуг» поглинання: «В»-, «D»- та «Е»-смуг [3–6]. Смуга «В» ($1510\text{--}1595$ та $1320\text{--}1490\text{ см}^{-1}$) характеризується коливаннями зв'язку $\text{C}-\text{N}$ та зв'язку $\text{N}-\text{H}$ з більшим внеском останнього. Смуга «D» ($1215\text{--}1290$ та $1000\text{--}1180\text{ см}^{-1}$) характеризується коливаннями зв'язку $\text{C}-\text{N}$ та зв'язку $\text{C}=\text{S}$ з більшим внеском коливань зв'язку $\text{C}-\text{N}$. Смуга «Е» ($803\text{--}990$ та $705\text{--}795\text{ см}^{-1}$) характеризується коливаннями зв'язку $\text{C}=\text{S}$ та зв'язку $\text{C}-\text{N}$ з більшим внеском зв'язку $\text{C}=\text{S}$ [6]. Крім цього, для координаційних сполук складу $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ характерними є «чисті» валентні коливання зв'язку $\text{N}-\text{H}$ в області $3290\text{--}3140\text{ см}^{-1}$.

З теоретичної точки зору, ґрунтуючись на отриманих результатах і літературних даних [3, 6], будову комплексів купруму(II) можна навести граничними структурами А і В, які утворюються за рахунок збільшення подвійного характеру фрагменту $C=N$ і зменшення порядку зв'язку $C=S$:



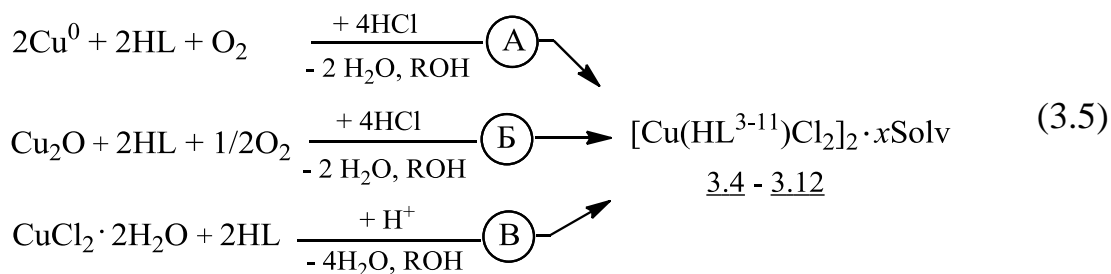
Гранична структура В обумовлює зміщення валентних коливань тіоамідної групи $\nu(N-H)$ та $\nu(C=N)$ у високочастотну область, відповідно, на 102–55 та 20–15 cm^{-1} («В»-смуґа). Для валентних коливань тіоамідної групи («Е»-смуґа) характерне значне збільшення інтенсивності коливань групи $C=S$ та її зсув на 140–17 cm^{-1} у високочастотну область, а для групи $C-N$ незначне зміщення коливань ($\approx 10 cm^{-1}$) у високочастотну область (структура А).

ІЧ-спектри отриманих координаційних сполук 3.1 і 3.2 мають близькі валентні коливання, лише сполука 3.2 має інтенсивні валентні коливання $\nu_{as}(C_6H_4-OCH_3)$ і валентні коливання середньої інтенсивності $\nu_s(C_6H_4-OCH_3)$ при, відповідно, 1265 та 1080 cm^{-1} , що обумовлені наявністю метоксильного радикалу в ароматичному ядрі. Сполуки 3.1 і 3.2 мають інтенсивні валентні коливання групи $\nu(N-H)$ тіоамідного фрагменту ($-C(=S)NH-$) та валентні коливання середньої інтенсивності групи $\nu(N-H)$ бензімідазольного фрагменту при, відповідно, 3240 та 3146 (3075) cm^{-1} . Змішані коливання тіоамідної групи ($-C(=S)NH-$) співвідносили відповідно до: «В»-смуґи при 1605 і 1395 cm^{-1} , що відповідає коливанням зв'язку $C-N$ і $N-H$ координованої купрумом(II) тіоамідної групи; «D»-смуґи при 1320 і 180 cm^{-1} , що відповідає коливанням зв'язку $C-N$ і $C=S$ з більшим вкладом коливань зв'язку $C-N$; «Е»-смуґи при 965 і 727 cm^{-1} , що відповідає коливанням зв'язку $C=S$ і $C-N$ з більшим вкладом коливань зв'язку $C=S$.

Отримані спектральні дані підтверджуються результатами інших досліджень [3, 7] і доводять будову комплексних сполук загальної формули $[Cu(HL)Cl_2]_2$, отриманих як методом прямого, так і зустрічного синтезу.

3.1.2 Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^{3-11}) - \text{HCl} - \text{ROH}$

Раніше нами досліджено окиснення металевої міді спиртовим розчином йоду в присутності йодоводневої кислоти в інертній атмосфері N_2 (схема 3.1, метод А) та окиснення цим же окисником в атмосфері кисню повітря (схема 3.1, метод В). Очевидно, що і молекулярний йод і кисень повітря окиснюють мідь до її кінцевих координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL})\text{I}_2]_2$. В продовження цих робіт нами досліджено нову систему $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^{3-11}) - \text{HCl} - \text{ROH}$ з метою встановлення умов утворення координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$. Реакцію комплексоутворення проводили за схемою:



HL: HL^3 (3.4), HL^4 (3.5), HL^5 (3.6), HL^6 (3.7), HL^7 (3.8),
 HL^8 (3.9), HL^9 (3.10), HL^9 (3.10), HL^{10} (3.11), HL^{11} (3.12);
 ROH: CH_3OH , $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$; Solv: CH_3OH ; $x = 0 - 2$

Умови синтезу координаційних сполук 3.4–3.12 наведено в табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Умови синтезу координаційних сполук купруму(II) загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$

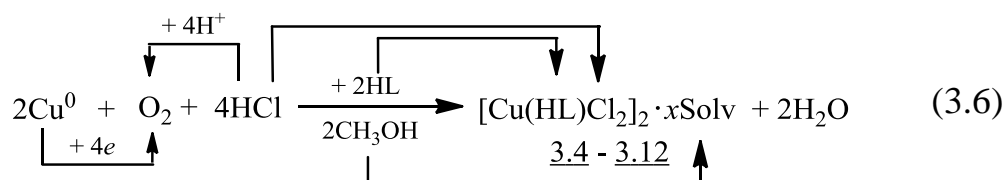
Сполука	Метод синтезу	Час τ , год	Температура t , °C	Стехіометричне співвідношення реагентів
<u>3.4</u>	А	15,0	25	$v(\text{HL}^3)/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 10,0$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{Cu}^0) = 3,3 \cdot 10^2$
	В	1,0	25	$v(\text{HL}^3)/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0$; $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{HL}^3) = 1,3 \cdot 10^2$; $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,3 \cdot 10^2$

Продовження табл. 3.4

Сполука	Метод синтезу	Час τ , год	Температура t , °C	Стехіометричне співвідношення реагентів
<u>3.5</u>	A	15,0	25	$v(\text{HL}^4)/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 10,0$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{Cu}^0) = 3,3 \cdot 10^2$
	B	1,0	25	$v(\text{HL}^4)/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0$; $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{HL}^4) = 1,3 \cdot 10^2$; $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,3 \cdot 10^2$
<u>3.6</u>	A	15,0	25	$v(\text{HL}^5)/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 10,0$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{Cu}^0) = 3,3 \cdot 10^2$
	B	1,0	25	$v(\text{HL}^5)/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0$; $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{HL}^5) = 1,3 \cdot 10^2$; $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,3 \cdot 10^2$
<u>3.7</u>	A	11,0	25	$v(\text{HL}^6)/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 6,0$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{Cu}^0) = 3,3 \cdot 10^2$
	B	0,5	25	$v(\text{HL}^6)/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0$; $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{HL}^6) = 2,0 \cdot 10^2$; $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2,0 \cdot 10^2$
<u>3.8</u>	A	11,0	20	$v(\text{HL}^7)/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 6,0$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{Cu}^0) = 3,3 \cdot 10^2$
	B	0,5	45–50	$v(\text{HL}^7)/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2,5$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2,5 \cdot 10^2$
<u>3.9</u>	A	11,0	25	$v(\text{HL}^8)/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 6,0$; $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{Cu}^0) = 3,0 \cdot 10^2$
	B	0,5	40–50	$v(\text{HL}^8)/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2,5$; $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 3,0 \cdot 10^2$
<u>3.10</u>	A	5,3	25	$v(\text{HL}^9)/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 10,0$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{Cu}^0) = 3,3 \cdot 10^2$
	B	0,5	40–45	$v(\text{HL}^9)/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2,5$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 3,3 \cdot 10^2$

Сполука	Метод синтезу	Час τ , год	Температура t , °C	Стехіометричне співвідношення реагентів
<u>3.11</u>	А	5,3	25	$v(\text{HL}^{10})/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 10,0$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{Cu}^0) = 3,3 \cdot 10^2$
	В	0,5	40–45	$v(\text{HL}^{10})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2,5$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 3,3 \cdot 10^2$
<u>3.12</u>	А	1,3	25	$v(\text{HL}^{11})/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 30,0$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{Cu}^0) = 3,3 \cdot 10^2 \div 1,0$
	Б	0,8	25	$v(\text{HL}^{11})/v(\text{Cu}_2\text{O}) = 2,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}_2\text{O}) = 4,0$; $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{Cu}_2\text{O}) = 3,0 \cdot 10^2$
	В	0,5	40–45	$v(\text{HL}^{11})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0$; $v(\text{HCl})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2,5$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 3,3 \cdot 10^2$

Прямий синтез координаційних сполук 3.4–3.12 (метод А, Б) проводили до повного розчинення металеві міді, використовуючи при цьому безводні аліфатичні спирти (CH_3OH , $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) як протонодонорні, полярні розчинники, що утворюють в розчинах за рахунок неспецифічної взаємодії ланцюгові асоціати. Так, наприклад, метиловий спирт має $\mu = 1,86 \text{ D}$; характеризується такою реакцією автопротолізу $2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_3\text{O} + \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_3\text{OH}_2$, $pK_s = 16,7$ та донорною активністю: $DN_{\text{SbCl}_5} = 19,0 \text{ кДж/моль}$. І хоча середовище є досить агресивним (див. табл. 3.4), з найкращим виходом в 81–92 % мас. утворюються лише координаційні сполуки 3.8, 3.10–3.12, тоді як для інших сполук 3.4–3.7, 3.9 вихід складає лише 41–63 % мас. При синтезі координаційних сполук 3.4–3.12 донором катіону гідрогену, як і у випадку дослідженої раніше системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^{9,10}) - \text{I}_2 \cdot \text{HI} - \text{CH}_3\text{OH}$, безумовно, виступає хлоридна кислота $\text{HCl} \longrightarrow \overset{\oplus}{\text{H}} + \overset{\ominus}{\text{Cl}}$ з наступним змішанолігандним комплексоутворенням хлорид-аніонів та перерозподілом електронів за схемою:



HL: HL³ (3.4), HL⁴ (3.5), HL⁵ (3.6), HL⁶ (3.7); HL⁷ (3.8), HL⁸ (3.9), HL⁹ (3.10),
 HL¹⁰ (3.11); HL¹¹ (3.12); Solv: CH₃OH, *i*-C₃H₇OH; $x = 0 - 2$

Нами встановлено, що утворення комплексних сполук [Cu(HL)Cl₂]₂ · xSolv значною мірою залежить від мольного співвідношення $\nu(\text{HCl})/\nu(\text{Cu}^0)$. Так, в роботі [8] при дослідженні гетероциклічних тіоамідів (HL^{8,9,11}) визначено, що оптимальне мольне співвідношення $\nu(\text{HCl})/\nu(\text{Cu}^0)$ дорівнює 10,0 (див. табл. 3.4, рис. 3.1). Збільшення цього співвідношення майже не впливає на вихід кінцевих координаційних сполук 3.4–3.12, тоді як зменшення, наприклад, до 6,0 супроводжується зменшенням виходу координаційних сполук купруму(II) до ~ 60 % мас.

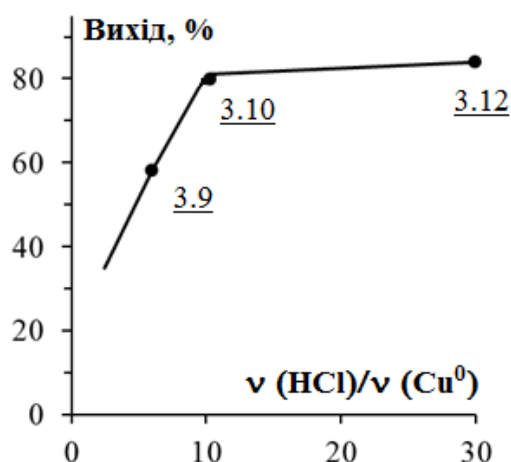


Рисунок 3.1 – Залежність виходу [Cu(HL)Cl₂]₂ · xSolv від мольного співвідношення $\nu(\text{HCl})/\nu(\text{Cu}^0)$

Склад синтезованих сполук 3.4–3.12 встановлювали елементним аналізом (табл. 3.5), а їхню будову – ІЧ-спектроскопією (табл. 3.6).

Наведені в табл. 3.5 фізико-хімічні властивості отриманих координаційних сполук загальної формули [Cu(HL)Cl₂]₂ · xSolv показують, що вони є димерними комплексами зеленого або коричневого кольору з досить високими температурами плавлення (з розкладанням), які не розчинні у воді та помірно розчинні в ацетоні, метанолі та інших органічних розчинниках.

Таблиця 3.5 – Фізико-хімічні властивості координаційних сполук купруму(II) загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$

Сполука	Метод	Загальна формула	Розчинник	Колір	T _{пл} (з розкл.), °C	Знайдено / Розраховано, %			Брутто-формула	Вихід, %
						N	S	Cu		
<u>3.4</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^3)\text{Cl}_2]_2$	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH, б/в / HCl, 30 %	зелений	190–196	7,67 /	8,73 /	17,78 /	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₄ N ₄ S ₂ Cu ₂	41
	B					8,03	9,19	18,22		
<u>3.5</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]_2$	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH, б/в / HCl, 30 %	зелений	206–212	7,82 /	9,04 /	17,69 /	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₄ N ₄ S ₂ Cu ₂	46
	B					8,03	9,19	18,22		
<u>3.6</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^5)\text{Cl}_2]_2$	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH, б/в / HCl, 30 %	зелений	240–248	7,63 /	8,49 /	17,14 /	C ₂₆ H ₂₄ Cl ₄ N ₄ S ₂ Cu ₂	47
	B					7,72	8,84	17,52		
<u>3.7</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^6)\text{Cl}_2]_2$	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH, б/в / HCl, 30 %	темно-коричневий	180–185	7,36 /	8,51 /	17,47 /	C ₃₂ H ₂₄ Cl ₄ N ₄ S ₂ Cu ₂	63
	B					7,72	8,84	17,52		
<u>3.8</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	CH ₃ OH, б/в	фіолетово-коричневий	200–207	6,96 /	8,03 /	16,43 /	C ₃₃ H ₂₄ Cl ₄ N ₄ S ₂ Cu ₂	75
	B					7,40	8,47	16,78		
<u>3.8</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	CH ₃ OH, б/в	фіолетово-коричневий	202–207	7,12 /	8,32 /	16,58 /	C ₃₃ H ₃₀ Cl ₄ N ₆ O ₂ S ₂ Cu ₂	92
	B					7,40	8,47	16,78		
<u>3.8</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	CH ₃ OH, б/в	фіолетово-коричневий	202–207	7,09 /	7,65 /	15,64 /	C ₃₃ H ₃₀ Cl ₄ N ₆ O ₂ S ₂ Cu ₂	95
	B					7,02	8,04	15,93		
<u>3.8</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	CH ₃ OH, б/в	фіолетово-коричневий	202–207	6,83 /	7,73 /	15,74 /	C ₃₃ H ₃₈ Cl ₄ N ₄ S ₂ Cu ₂	92
	B					7,02	8,04	15,93		
<u>3.8</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	CH ₃ OH, б/в	фіолетово-коричневий	202–207	8,98 /	6,57 /	13,54 /	C ₃₃ H ₃₀ Cl ₄ N ₆ O ₂ S ₂ Cu ₂	92
	B					9,06	6,91	13,70		
<u>3.8</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	CH ₃ OH, б/в	фіолетово-коричневий	202–207	9,41 /	7,19 /	14,29 /	C ₃₃ H ₃₀ Cl ₄ N ₆ O ₂ S ₂ Cu ₂	95
	B					9,73	7,42	14,72		

Продовження табл. 3.5

Сполука	Метод	Загальна формула	Розчинник	Колір	T _{пл} (з розкл.), °C	Знайдено / Розраховано, %			Брутто-формула	Вихід, %
						N	S	Cu		
<u>3.9</u>	A	[Cu(HL ⁸)Cl ₂] ₂	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH / HCl, 30 %	зеленувато-коричневий	235–238	10,45 / 10,84	7,81 / 8,27	16,07 / 16,39	C ₂₈ H ₂₂ Cl ₄ N ₆ S ₂ Cu ₂	58
	B	[Cu(HL ⁸)Cl ₂] ₂	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH / H ₂ O	зелений	239–240	10,51 / 10,84	8,03 / 8,27	16,08 / 16,39	C ₂₈ H ₂₂ Cl ₄ N ₆ S ₂ Cu ₂	92
<u>3.10</u>	A	[Cu(HL ⁹)Cl ₂] ₂	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH / HCl, 30 %	світло-зелений	209–216	10,24 / 10,46	7,55 / 7,98	16,27 / 15,82	C ₃₀ H ₂₆ Cl ₄ N ₆ S ₂ Cu ₂	81
	B	[Cu(HL ⁹)Cl ₂] ₂	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH / H ₂ O	бордово-коричневий	217–218	10,15 / 10,46	7,89 / 7,98	14,42 / 15,82	C ₃₀ H ₂₆ Cl ₄ N ₆ S ₂ Cu ₂	77
<u>3.11</u>	A	[Cu(HL ¹⁰)Cl ₂] ₂	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH / HCl, 30 %	коричневий	225–231	9,76 / 10,06	7,38 / 7,68	14,83 / 15,21	C ₃₀ H ₂₆ Cl ₄ N ₆ O ₂ S ₂ Cu ₂	87
	B	[Cu(HL ¹⁰)Cl ₂] ₂	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH / HCl, 30 %	коричневий	225–229	9,84 / 10,06	7,21 / 7,68	14,80 / 15,21	C ₃₀ H ₂₆ Cl ₄ N ₆ O ₂ S ₂ Cu ₂	95
<u>3.12</u>	A	[Cu(HL ¹¹)Cl ₂] ₂	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH / HCl, 30 %	темно-зелений	220–224	8,95 / 9,00	7,04 / 6,87	13,44 / 13,62	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₄ Br ₂ N ₆ S ₂ Cu ₂	84
	B	[Cu(HL ¹¹)Cl ₂] ₂	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH / HCl, 30 %	зелений	219–222	9,08 / 9,00	6,93 / 6,87	13,21 / 13,62	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₄ Br ₂ N ₆ S ₂ Cu ₂	87
	B	[Cu(HL ¹¹)Cl ₂] ₂	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH / H ₂ O	зелений	223–226	9,24 / 9,00	7,16 / 6,87	13,51 / 13,62	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₄ Br ₂ N ₆ S ₂ Cu ₂	90
	B	[Cu(HL ¹¹)Cl ₂] ₂	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH / H ₂ O	зелений	223–226	9,24 / 9,00	7,16 / 6,87	13,51 / 13,62	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₄ Br ₂ N ₆ S ₂ Cu ₂	90

Таблиця 3.6 – ІЧ-спектри координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$

Сполука	Метод	Загальна формула	$\nu(\text{N-H}), \text{cm}^{-1}$		група $-\text{C}(=\text{S})\text{NH}-, \text{cm}^{-1}$						Інші коливання, cm^{-1}
			тіоамідна група	гетероциклічний фрагмент	«В»-смуга		«D»-смуга		«E»-смуга		
					C=N	N-H	C-N	C=S	C=S	C-N	
<u>3.1</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{I}_2]_2$	3240 с	3140 ср 3075 ср	1552 ср 1515 с	1395 с	1250 ср	1180 ср	965 ср	727 с	1605, 1305, 810
	Б		3245 ср	3145 ср 3100 ср	1560 ср 1514 с	1480 ср 1320 ср	1300 с 1220 сл	1175 ср	960 с	750 с	1608, 1305, 800
	В		3245 ср	3130 ср	1590 ср 1560 с	1480 ср 1325 с	1285 ср 1250 ср	1143 ср	962 с	750 с	1509, 1410, 836
<u>3.2</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^{10})\text{I}_2]_2$	3245 с	3155 ср 3090 ср	1595 с 1565 с	1465 с 1310 с	1290 с	1170 ср 1165 ср	815 сл	755 с	1625, 510
	В		3270 ср	3070 ср	1595 с 1560 с	1478 ср 1323 ср	1290 с	1180 ср 1165 ср	810 сл	750 с	1605, 793
<u>3.4</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^3)\text{Cl}_2]_2$	3240 сл	-	1540 ср	1490 с 1440 дс	1270 ср 1230 с	1170 сл 1000 дс	980 с	750 дс 720 дс	3020, 1400, 890, 630, 490
	В		3240 сл	-	1545 с	1490 ср 1440 ср	1230 ср	1005 с	980 с	770 ср 750 с	1590, 720, 490
<u>3.5</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]_2$	3290 сл	-	1545 с	1445 дс	1220 ср	1170 сл 1005 дс	980 с	795 с	3010, 1600, 1500, 1400, 710, 660, 490
	В		3240 сл	-	1545 с	1445 с	1240 ср 1230 ср	1000 ср	980 с	795 с	3185, 1600, 1500, 1200, 710, 490
<u>3.6</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^5)\text{Cl}_2]_2$	3180 ср	-	1580 с 1540 дс	1480 ср 1440 дс	1270 ср 1240 с	1150 сл 1005 дс	990 дс	770 ср 750 с	3035, 1200, 705, 680, 610, 480
	В		3245 ср 3180 сл	-	1540 с	1480 ср 1440 с	1240 ср 1230 ср	1005 с	990 с	750 с 705 с	1580, 680
<u>3.7</u>	A	$[\text{Cu}(\text{HL}^6)\text{Cl}_2]_2$	3420 сл	-	1530 с 1500 с	1445 ср	1370 ср 1295 сл	1145 ср	945 ср	750 дс 680 с	3045, 2915, 1675, 805, 480
	В		3445 сл	-	1530 с	1435 ср	1375 ср	1110 ср	990 ср	745 с 680 с	1495, 805

Раніше у роботах [1, 9] відмічались переваги прямого синтезу координаційних сполук порівняно з традиційним. Вихід координаційних сполук 3.4–3.12 (див. табл. 3.5) за традиційним синтезом (метод В), як правило, переважає вихід цих же сполук отриманих прямим методом (метод А). Однак ця незначна різниця (окрім сполук 3.5 і 3.9) складає 3–8 % мас і не може бути критерієм оцінки переваги одного методу над іншим. Очевидно, що прямий метод синтезу координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ можна розглядати як ефективний альтернативний метод, який суттєво розширює синтетичні можливості отримання координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами.

ІЧ-спектри отриманих координаційних сполук 3.4–3.12 (див. табл. 3.6) аналізували з використанням раніше відміченої концепції «тіоамідних смуг» [6]. Смуга «В» в ІЧ-спектрах цих сполук спостерігається при 1510–1595 та 1320–1490 cm^{-1} , що відповідає коливанням зв'язку $\text{C}=\text{N}$ і $\text{N}-\text{H}$ координованої купрумом(II) тіоамідної групи. Смуга «D» спостерігається при 1215–1290 та 1000–1180 cm^{-1} , що відповідає коливанням зв'язку $\text{C}-\text{N}$ і $\text{C}=\text{S}$ з більшим внеском коливань зв'язку $\text{C}-\text{N}$. Смуга «E» спостерігається при 803–990 та 705–795 cm^{-1} , що відповідає коливанням зв'язку $\text{C}=\text{S}$ і $\text{C}-\text{N}$ з більшим внеском коливань зв'язку $\text{C}=\text{S}$.

Грунтова інформація про будову координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ була отримана при рентгеноструктурному дослідженні координаційної сполуки $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, що дає змогу стверджувати про димерну будову комплексів 3.1, 3.2, 3.4–3.12. За даними РСА кристалічна структура сполуки $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (рис. 3.2) є біядерним комплексом купруму(II) складу $[\text{Cu}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2)\text{Cl}_4]$ та метилового спирту у співвідношенні 1:2. Такий комплекс має два структурно еквівалентних атоми купруму, розташовані на відстані 3,620 Å один від одного. Кожний атом купруму п'ятикоординований трьома атомами хлору, два із яких є містковими, а також атомами нітрогену та сульфуру тіоамідного ліганду (HL^7). Координаційний поліедр являє собою сильно викривлену тригональну біпіраміду, в якій атоми N(1) і Cl(2A) знаходяться в аксіальному положенні, а S(1), Cl(1) і Cl(2) – в екваторіальному (валентні кути N(1) Cu(1) Cl(2A) 170,4(1)°; S(1) Cu(1) Cl(1) 131,54(8)°; S(1) Cu(1) Cl(2) 117,12(7)° і Cl(1) Cu(1) Cl(2) 111,29(6)°). Атом Cu(1) знаходиться практично в площині екваторіальних атомів (відхилення складає $-0,028(1)\text{Å}$).

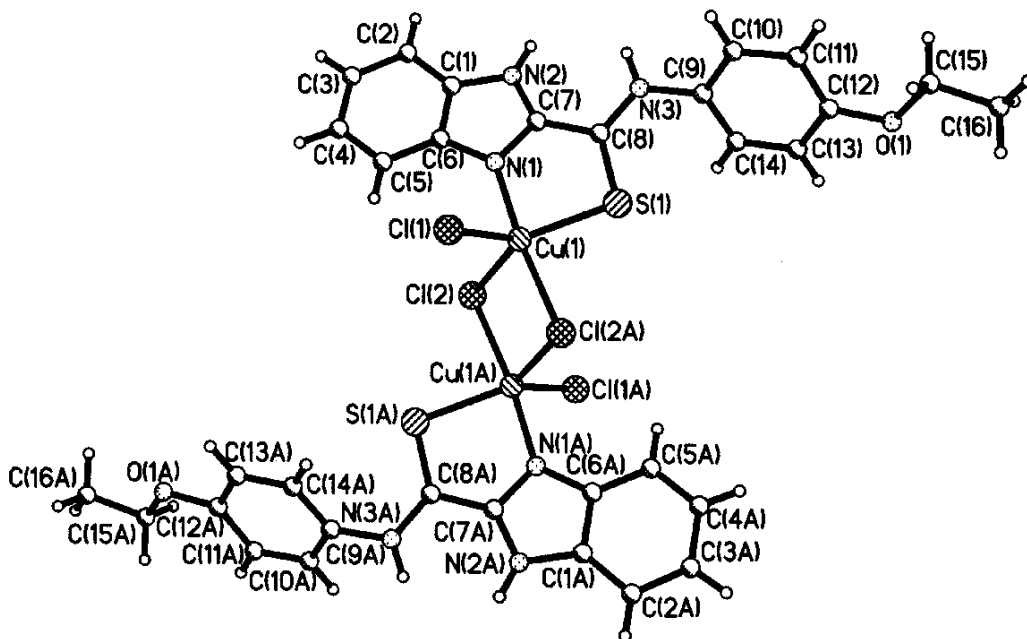


Рисунок 3.2 – Молекулярна будова комплексу $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.
 Найбільш важливі довжини зв'язків (Å): Cu(1)–Cl(1) 2,313(2); Cu(1)–Cl(2) 2,563(2);
 Cu(1)–Cl(2A) 2,271(2); Cu(1)–S(1) 2,293(2); Cu(1)–N(1) 1,949(4); S(1)–C(8) 1,632(6);
 O(1)–C(12) 1,362(7); O(1)–C(15) 1,439(7); N(1)–C(7) 1,341(7); N(1)–C(6) 1,396(6).

Валентні кути: N(1) Cu(1) Cl(2A) 170,4(1)°, N(1) Cu(1) S(1) 84,8(1)°,
 S(1) Cu(1) Cl(2A) 88,33(7)°, N(1) Cu(1) Cl(1) 94,1(1)°, Cl(1) Cu(1) Cl(2A) 95,55(6)°,
 S(1) Cu(1) Cl(1) 131,54(8)°, N(1) Cu(1) Cl(2) 89,3(1)°, Cl(2) Cu(1) Cl(2A) 87,78(6)°,
 S(1) Cu(1) Cl(2) 117,12(7)°, Cl(1) Cu(1) Cl(2) 111,29(6)°, Cu(1) Cl(2) Cu(1A) 92,22(6)°

Крім того, в молекулі тіоамідного ліганду можна виділити три планарні фрагменти: бензімідазольний біцикл (фрагмент А, середньоквадратичне відхилення атомів від площини складає 0,013 Å); атоми S(1), N(3), C(8) і C(9), (фрагмент Б, відхилення складає 0,011 Å) і етоксифенільний радикал (фрагмент В, відхилення складає 0,036 Å). Кути повороту фрагментів Б і В відносно А складають відповідно 16,8° і 111,6°.

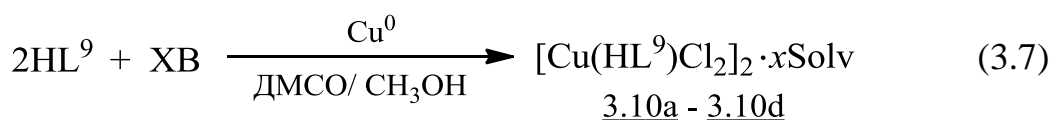
Молекули метилового спирту займають зовнішньосферне положення і пов'язані водневими зв'язками між собою та з атомами нітрогену і кисню тіоамідного ліганду N(3)–H(3N)⋯O(1S) (H⋯O 1,97 Å, N–H⋯O 153°).

Довжина зв'язку N(1)–C(7) бензімідазольного фрагменту 1,341(7) Å наближена до середнього значення довжини подвійного зв'язку карбон – нітроген (1,339 Å) [10]. У той же час зв'язок C(8)–S(1) (1,632(6) Å) дещо коротший порівняно з типовими значеннями для подвійного зв'язку C=S (1,671 Å), довжини інших зв'язків мають звичайні значення [11].

Підсумовуючи результати досліджень підрозділів 3.1.1 та 3.1.2 можна констатувати, що використання аліфатичних спиртів (CH₃OH, C₂H₅OH, *i*-C₃H₇OH), як протонодонорних розчинників не дозволяє отримати прямим синтезом сполуки [Cu(HL)Hal₂]₂ · xSolv з прийнятним виходом. Означені координаційні сполуки можуть бути отримані з високим виходом (92 % мас., див. табл. 3.4) в агресивному середовищі лише за великого надлишку мінеральної кислоти в продовж 5,3–11,0 годин. У зв'язку з зазначеними вище недоліками нами були досліджені інші системи окиснення металеві міді з використанням хлорвмісних вуглеводнів (CCl₄, CHCl₃, C₂HCl₅, *t*-C₄H₉Cl) та заміщених тіоамідів у середовищі апротонного розчинника диметилсульфоксиду.

3.1.3 Дослідження системи Cu⁰ – Thio (HL⁹) – хлорвмісний вуглеводень – Solv

Сучасні дослідження окислювального розчинення перехідних металів стосуються не лише синтезу координаційних сполук, як правило, метал-хелатного типу [1, 12–15], а і різних перетворень потенційних органічних лігандів у процесі реакції: альдоксимів [16], бензилгалогенідів (C₆H₅CH₂Cl, C₆H₅CH₂Br, C₆H₅CH₂I) [17–20], 2-фурилхлориду [21], які взаємодіють за радикальним механізмом та утворюють різні органічні сполуки радикальних перетворень. У продовження наведених вище робіт нами досліджено окиснення металеві міді в розчинниках різної природи в присутності заміщених тіоамідів. Як окисники системи досліджувались хлорвмісні вуглеводні (ХВ) та кисень повітря. Таким чином, в цьому підрозділі нами досліджено нову систему отримання координаційних сполук загальної формули [Cu(HL)Cl₂]₂ · xSolv методом прямого синтезу за загальною схемою:



ХВ: CCl₄, CHCl₃, C₂HCl₅, *t*-C₄H₉Cl; Solv: ДМСО, CH₃OH; $x = 0 \div 2$

Як апротонний розчинник був використаний диметилсульфоксид (ДМСО), який є полярним розчинником ($\mu = 3,96 \text{ D}$) з високими електронодонорними властивостями ($DN_{\text{SbCl}_5} = 124,73 \text{ кДж/моль}$). Для ДМСО є також характерним утворення в розчинах димерної α -асоціативної (матричної) форми [22], стійкої до температури 60 °С, а

також утворення за кімнатної температури ($\approx 20^\circ\text{C}$) з дослідженими тіоамідними лігандами комплексів з перенесенням заряду (КПЗ): $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot \text{HL}$ [23], які таким чином дезактивують на першій стадії координаційну здатність лігандів HL.

Умови синтезу координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL}^{\ominus})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ (3.10a–3.10d) на першій стадії наведено в табл. 3.7, на другій стадії – в табл. 3.8. При цьому, наприклад, сполуку 3.10d отримували з використанням двостадійної окиснювальної системи:

– на першій стадії HL – ДМСО – $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (розчинення металеві міді);

– на другій стадії HL – ДМСО – CH_3OH – HCl – O_2 (утворення кінцевого метал-хелату) за реакцією, що наведена на схемі (3.7). При цьому, безумовно, визначальним є утворення та адсорбція димерних α -асоціативних форм ДМСО та ДМСО + $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (β -ДАЕТ система) на мідній поверхні і розчинення металеві міді під дією окиснювальної системи $\text{Thio}(\text{HL}^{\ominus}) - t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{ДМСО}/\text{CH}_3\text{OH}$.

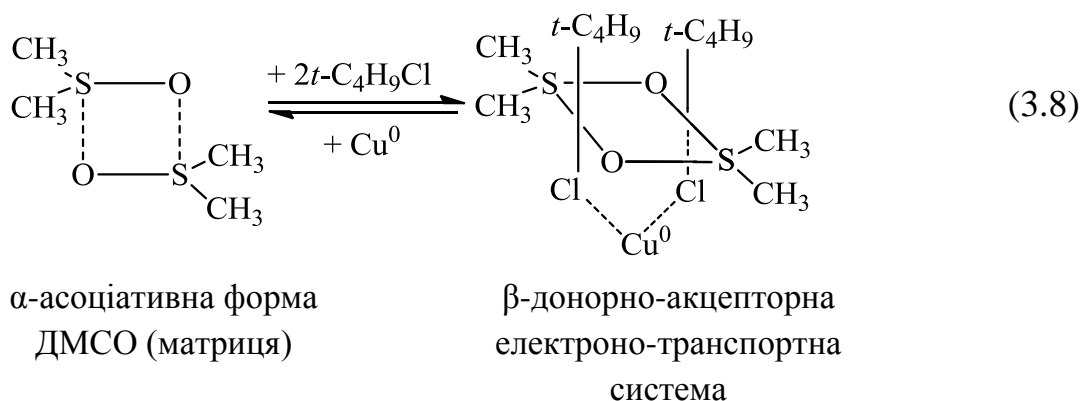
Таблиця 3.7 – Умови синтезу координаційних сполук купруму(II) загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL}^{\ominus})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ (перша стадія)

Сполука	Розчинник, %	Час τ , год	Температура t , $^\circ\text{C}$	Стехіометричне співвідношення реагентів
<u>3.10a</u>	CCl_4 , 80 % + ДМСО, 20 %	1,5 1,5	20 25	$v(\text{HL}^{\ominus})/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{CCl}_4)/v(\text{Cu}^0) = 5,0$; $v(\text{ДМСО})/v(\text{Cu}^0) = 0,65 \div 1,0$; $v(\text{CCl}_4)/v(\text{ДМСО}) = 1,0$
<u>3.10b</u>	CHCl_3 , 80 % + ДМСО, 20 %	1,3 1,5	20 25	$v(\text{HL}^{\ominus})/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{CHCl}_3)/v(\text{Cu}^0) = 27,0$; $v(\text{ДМСО})/v(\text{Cu}^0) = 73,0 \div 1,0$; $v(\text{CHCl}_3)/v(\text{ДМСО}) = 1,0$
<u>3.10c</u>	C_2HCl_5 , 80 % + ДМСО, 20 %	1,0	25	$v(\text{HL}^{\ominus})/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{C}_2\text{HCl}_5)/v(\text{Cu}^0) = 5,0$; $v(\text{ДМСО})/v(\text{Cu}^0) = 0,5 \div 1,0$; $v(\text{C}_2\text{HCl}_5)/v(\text{ДМСО}) = 1,0$
<u>3.10d</u>	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, 80 % + ДМСО, 20 %	1,5 1,5	20 25	$v(\text{HL}^{\ominus})/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl})/v(\text{Cu}^0) = 28,0$; $v(\text{ДМСО})/v(\text{Cu}^0) = 56,0 \div 1,0$; $v(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl})/v(\text{ДМСО}) = 1,0$

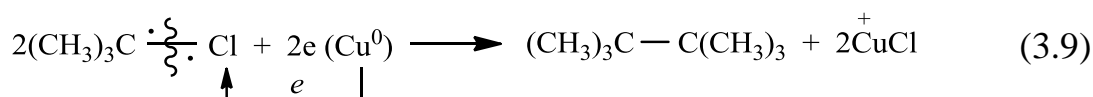
Таблиця 3.8 – Умови синтезу координаційних сполук купруму(II) загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{p}})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ (друга стадія)

Сполука	Розчинник, %	Час τ , год	Температура t , °C	Стехіометричне співвідношення реагентів	Загальний час реакції, год	Вихід, %
<u>3.10a</u>	CH_3OH , б/в	0,5	50–60	$v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 30,0$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{CCl}_4 + \text{ДМСО}) = 2,5 \div 1,0$	3,5	52
<u>3.10b</u>	CH_3OH , б/в	1,0	50–60	$v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 10,0$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{CHCl}_3 + \text{ДМСО}) = 10,0 \div 1,0$	3,8	71
<u>3.10c</u>	CH_3OH , б/в	1,0	50–60	$v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 40,0$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{C}_2\text{HCl}_5 + \text{ДМСО}) = 3,0 \div 1,0$	2,0	79
<u>3.10d</u>	CH_3OH , б/в	0,5	50–60	$v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 7,0$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} + \text{ДМСО}) = 1,0 \div 1,0$	3,5	83

Розчинення металевої міді під дією, окислювальної системи $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{ДМСО}$ (I стадія) проходить з утворенням можливих молекулярних комплексів на металевій поверхні міді [8]:



з наступними їхніми хімічними перетвореннями на матричній поверхні:

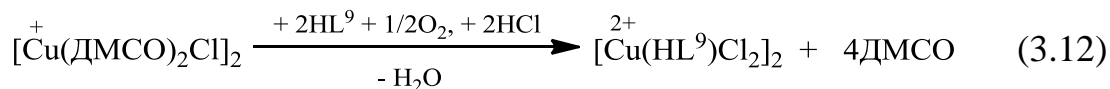


Реакція (3.11) – I стадія – проходить впродовж 3,0 годин за кімнатної температури в розчині органічних речовин $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} : \text{ДМСО} = 4 : 1$.

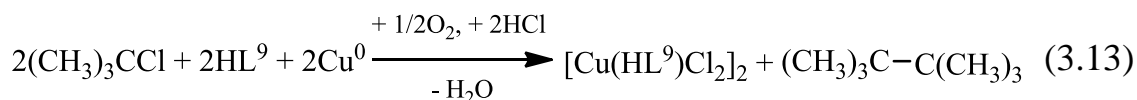
Якщо опиратись на отримані результати і літературні дані [24, 25], то реакцію (3.9) треба розглядати як одноелектронне окиснення металеві міді з наступним утворенням димерного комплексу $[\text{Cu}(\text{ДМСО})_2\text{Cl}]_2$ та з можливою димеризацією двох третбутильних радикалів $2(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ до 2,2,3,3-тетраметилбутану. Окиснення металів у присутності галогенвмісних вуглеводнів за йон-радикальним механізмом відмічається в низці інших робіт. Так, в роботі [26] встановлено, що взаємодія металів (Mg^0 , Cd^0 , Zn^0) з галогенвмісними вуглеводнями (RX , $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) включає адсорбцію RX на металевій поверхні та перехід електрона з поверхні металу на σ^* -орбіталь зв'язку карбон – галоген, утворенням радикалів $\text{R}\cdot$ та їхньою димеризацією $2\text{R}\cdot \rightarrow \text{R}-\text{R}$ на поверхні металу (в нашому випадку це реакція (3.9)). Автори стверджують: чим слабкіший зв'язок $\text{C}-\text{Hal}$, тим вище концентрація вільних йон-радикальних пар і тим більша вірогідність їхньої димеризації. Важливим є те, що, використовуючи при цьому дициклогексилфосфін як пастку радикалів, було встановлено, що металеву поверхню покидає лише 4–25 % радикалів, тобто їхня димеризація, в основному, відбувається не в гомогенному розчині, а на твердій поверхні металу. На окиснення металів в присутності галогеновмісних вуглеводнів за радикальним, а не йонним механізмом вказує і той факт, що величина активаційного бар'єру у випадку йонних реакцій у більшості випадків більша енергії активації радикальних реакцій. Крім того, констатується, що утворення вільних валентностей на поверхні металів, включно з міддю, проходить значно легше, ніж утворення вільних радикалів в об'ємі досліджених органічних розчинників.

У подальшому хлорид купруму(I) стабілізується за рахунок утворення комплексу $[\text{Cu}(\text{ДМСО})_2\text{Cl}]_2$ та його переміщення із поверхні металу в розчин, як це відмічалось в роботі [24]. Нами встановлено, що утворення кінцевого комплексу $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2$ проходить під дією окиснювальної системи $\text{HL} - \text{ДМСО} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{HCl} - \text{O}_2$ за рахунок нагрівання реакційної маси до 60°C протягом 30 хвилин (II стадія). При нагріванні реакційної маси відбувається розпадання КПЗ за схемою [23]: $\text{HL} \cdot \text{ДМСО} \rightarrow \text{HL} + \text{ДМСО}$, а додаткове введення метилового спирту до окиснювальної системи підвищує швидкість окиснення

$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ в подібних системах, як це відмічається в роботі [24]. Друга стадія окиснення купруму(I) проходить за реакцією:



Просумувавши рівняння (3.11) і (3.12), отримуємо загальне рівняння окиснення металеві міді в присутні $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$:



Із стехіометричних залежностей, що наведені в загальній реакції (3.13), випливає, що вклад хлоридних лігандів в кінцеві координаційні сполуки 3.10a–3.10d рівнозначний: 50 % за рахунок відновлення третинного атома Карбону в $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ і 50 % за рахунок аніону Cl^- хлоридної кислоти.

При дослідженні системи Cu^0 – тіоамід (HL^9) – ХВ – ДМСО та синтезі координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ в умовах, що наведені в табл. 3.7, 3.8, була встановлена залежність виходу координаційних сполук 3.10a–3.10d від природи хлорвмісних вуглеводнів, що наведена в табл. 3.9.

Таблиця 3.9 – Залежність виходу координаційних сполук 3.10a–3.10d від природи хлорвмісних вуглеводнів

Сполука	<u>3.10a</u>	<u>3.10b</u>	<u>3.10c</u>	<u>3.10d</u>
Хлорвмісний вуглеводень	CCl_4	CHCl_3	C_2HCl_5	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$
Вихід, %	52	71	79	83

Фізико-хімічні характеристики отриманих координаційних сполук 3.10a–3.10d наведено в табл. 3.10. При цьому отримані координаційні сполуки є зеленими або жовто-зеленими кристалічними осадами з $T_{\text{пл}}$ (з розкл.) в задовільному інтервалі температур. Склад координаційних сполук 3.10a–3.10d визначали елементним аналізом (див. табл. 3.10), а їхню будову – ІЧ-спектроскопією (див. табл. 3.6) та зустрічним синтезом (схема (3.5)). Для координаційних сполук 3.10a–3.10d є характерним, як і для сполук 3.1, 3.2, 3.8, 3.9, валентні коливання групи $\nu(\text{N}-\text{H})$ тіоамідного фрагмента ($-\text{C}(=\text{S})\text{NH}-$) та валентні

коливання слабкої інтенсивності $\nu(\text{N-H})$ бензімідазольного фрагмента при, відповідно, 3155–3140 та 3065 (3060) cm^{-1} та змішані коливання тіоамідної групи ($-\text{C}(=\text{S})\text{NH}-$): «В»-смуга 1564–1324 cm^{-1} ; «D»-смуга 1258–1177 cm^{-1} та «E»-смуга 965–746 cm^{-1} .

Таблиця 3.10 – Фізико-хімічні властивості координаційних сполук купруму(II) загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2] \cdot x\text{Solv}$

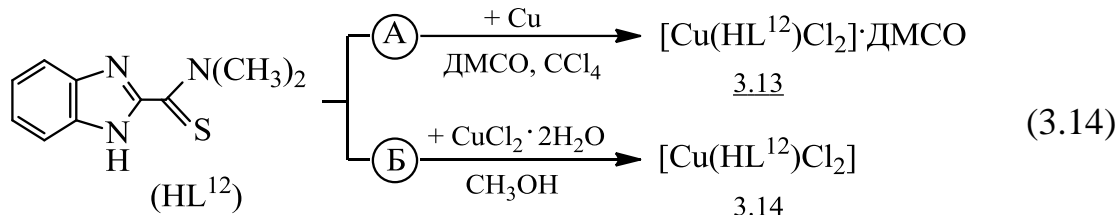
Сполука	Співвідношення $\frac{\text{ХВ}}{\text{ДМСО}}$	Колір	$T_{\text{пл}}$ (з розкл.), $^{\circ}\text{C}$	Знайдено Розраховано, %			Брутто-формула	Вихід, %
				N	S	Cu		
<u>3.10a</u>	$\frac{\text{CCl}_4}{\text{ДМСО}} = \frac{4}{1}$	зелений	205–215	$\frac{10,08}{10,46}$	$\frac{7,54}{7,98}$	$\frac{15,43}{15,82}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$	52
<u>3.10b</u>	$\frac{\text{CHCl}_3}{\text{ДМСО}} = \frac{4}{1}$	зелений	208–217	$\frac{10,23}{10,46}$	$\frac{7,87}{7,98}$	$\frac{15,37}{15,82}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$	71
<u>3.10c</u>	$\frac{\text{C}_2\text{HCl}_5}{\text{ДМСО}} = \frac{4}{1}$	жовто-зелений	203–210	$\frac{10,17}{10,46}$	$\frac{7,76}{7,98}$	$\frac{15,30}{15,82}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$	79
<u>3.10d</u>	$\frac{t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}}{\text{ДМСО}} = \frac{4}{1}$	зелений	214–219	$\frac{10,52}{10,46}$	$\frac{7,81}{7,98}$	$\frac{15,71}{15,82}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$	83

Таким чином, проведеними дослідженнями системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^9)$ – хлорвмісний вуглеводень – ДМСО, що наведені в підрозділі 3.1.3, було встановлено:

- координаційні сполуки загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2] \cdot x\text{Solv}$ отримуються із задовільним виходом, що складає 52–83 %;
- хлорвмісні вуглеводні окиснюють металеву мідь до Cu^{2+} та відновлюються за радикальним механізмом;
- відповідність отриманих результатів дослідження окиснення металеві міді в присутності хлорвмісних вуглеводнів результатам досліджень подібних систем, проведених в низці інших робіт [17–21, 26].

3.1.4 Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^{12}) - \text{CCl}_4 - \text{ДМСО}$

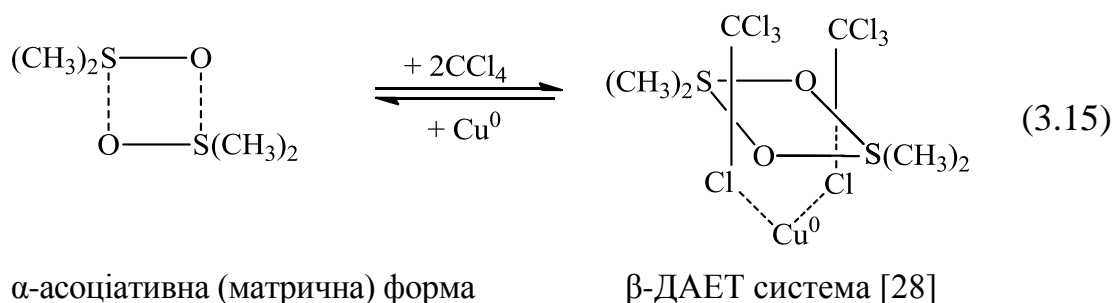
В продовження робіт з оптимізації умов синтезу координаційних сполук прямим методом нами досліджено комплексоутворення купруму(II) з бензімідазол-2-N,N-диметилкарботіамідом (HL^{12}) в органічних розчинниках за схемою [27]:



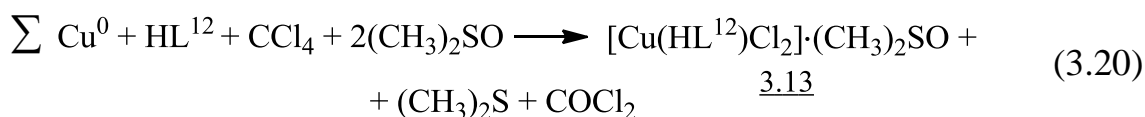
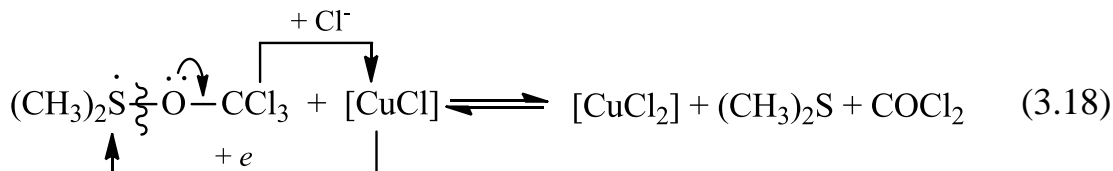
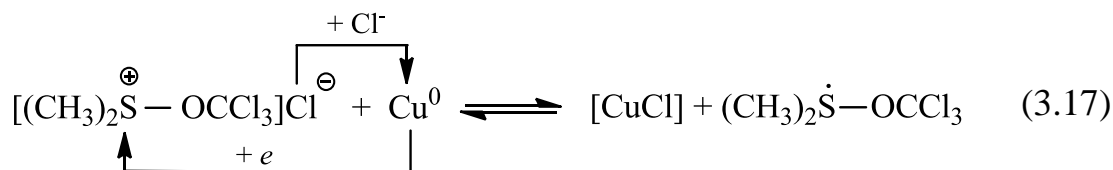
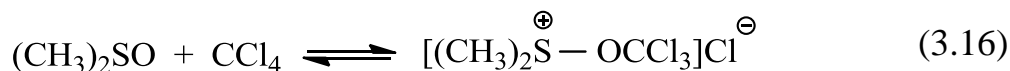
Необхідно відмітити, що тіоамід HL^{12} є більш основним лігандом у порівнянні з раніше дослідженими тіоамідами $\text{HL}^3 - \text{HL}^{11}$.

Реакцію прямого синтезу координаційної сполуки 3.13 (метод А) проводили за кімнатної температури протягом 1,5 год з примусовою подачею інертного газу N_2 , інтенсивно перемішуючи при цьому суміш тіоамідного ліганда HL^{12} та металеві міді за їхнім стехіометричного співвідношення $\text{HL}^{12} : \text{Cu}^0 = 1 : 1$. Як розчинник використовували суміш ДМСО та CCl_4 . Після цього температуру підвищували до 60°C та витримували реакційну масу впродовж 30 хв. Реакцію зустрічного синтезу сполуки 3.14 (метод Б) проводили за методикою, що наведена в розділі 2.

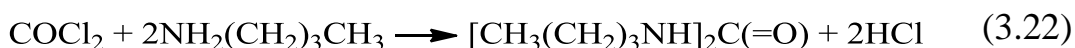
На відміну від раніше дослідженого комплексоутворення (схеми (3.9)–(3.13)), реакцію взаємодії тіоаміда HL^{12} з металеві міддю проводили лише в суміші органічних розчинників $\text{CCl}_4 + \text{DMSO}$ (схема (3.14)), тобто без додавання хлоридної кислоти. Очевидно, що окиснення металеві міді в системі $\text{HL}^{12} - \text{CCl}_4 - \text{DMSO}$ по першій стадії проходить аналогічно раніше дослідженій системі $\text{HL}^9 - t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{DMSO}$ з утворенням можливих молекулярних комплексів на мідній поверхні [7, 8]:



В окиснювальній β -ДАЕТ-системі σ -зв'язок $\text{CCl}_3 \xrightarrow{\sigma} \text{Cl}$ взаємодіє з π -зв'язком $(\text{CH}_3)_2\text{S} \xrightarrow{\pi} \text{O}$, що полегшує перенесення електронів від міді на β -систему та синхронне утворення зв'язку $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}$. Такі окисно-відновні перетворення на матрицях можна подати реакціями:



Сумарна реакція (3.20) свідчить, що комплекс 3.13 утворюється в результаті двостадійного окиснення міді: $\text{Cu}^0 - e \rightarrow \text{Cu}^+$ (перша стадія), $\text{Cu}^+ - e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (друга стадія), в якому формальним окисником виступає ДМСО в складі молекулярних комплексів (схеми (3.16)–(3.18)). При цьому примусова подача в зону реакції інертного хроматографічно чистого N_2 дала змогу виділити диметилсульфід, що при цьому утворився, з наступним його барботуванням через діетиловий етер. Хроматографічний аналіз цього розчину показав наявність в реакційній масі диметилсульфіду, що утворився в результаті розпадання молекулярного комплексу (схема (3.18)). Наведені вище результати узгоджуються із результатами дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{CCl}_4 - \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 - \text{O}_2$, де був виділений фосген [24]



та дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{CCl}_4 - \text{ДМСО}$, де був виділений диметилсульфід та гексахлоретан [25]



Таким чином, досліджена нами реакція (3.14) супроводжується утворенням комплексу 3.13, побічних продуктів реакції $(\text{CH}_3)_2\text{S}$,

SOCl_2 (схеми (3.18), (3.19)), що підтверджується результатами інших робіт (схеми (3.21)–(3.23)) [23, 74], та дає можливість стверджувати про достовірність отриманих результатів. Склад та будову комплексних сполук 3.13, 3.14 досліджували елементним аналізом, ІЧ-спектроскопією та зустрічним синтезом.

Будову синтезованих сполук встановлювали ІЧ-спектроскопічними дослідженнями, порівнюючи коливання ліганду HL^{12} та координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot x\text{ДМСО}$, ($x = 0, 1$) 3.13, 3.14. Для HL^{12} найбільш характерними є валентні коливання $\nu(\text{N-H})$ середньої інтенсивності гетероциклічного фрагменту $3130, 3040 \text{ см}^{-1}$ та складні коливання тіоамідної групи, які інтерпретували як коливання «В»-, «D»-, та «Е»-смуги [3, 6]. Характеристичні валентні коливання смуги «В» ($\text{C=N} + \text{N-H}$) з більшим вкладом N-H групи; смуги «D» ($\text{C-N} + \text{C=S}$) з більшим вкладом C-N групи і смуги «Е» ($\text{C=S} + \text{C-N}$) з більшим вкладом C=S групи для сполук HL^{12} , 3.13, 3.14 наведені в методиках їхнього синтезу. Коливання зв'язку $\nu(\text{N-H})$ координаційних сполук 3.13 (3135 см^{-1}) і 3.14 (3130 см^{-1}) залишаються практично незмінними. Комплекси 3.13, 3.14 мають майже ідентичні ІЧ-спектри поглинання. Сильні валентні коливання «В»-смуги сполук 3.13 і 3.14 зміщуються, відповідно, на $35, 1, 33 \text{ см}^{-1}$ у високочастотну область. Валентні коливання $\nu(\text{C=S})$ «D»-смуги сполук 3.13 і 3.14 зміщуються, відповідно, на 58 та 3 см^{-1} порівняно з «чистим» лігандом. Сильні валентні коливання $\nu(\text{C-N})$ «Е»-смуги сполук 3.13 і 3.14 зміщуються, відповідно, на 26 і 18 см^{-1} . Крім цього, лише сполука 3.13 має дуже сильні валентні коливання $\nu(\text{C=O}) 1058 \text{ см}^{-1}$, характерні для $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ [29]. Отримані спектральні дані підтверджують утворення сполук 3.13, 3.14 в результаті реакції комплексоутворення та доводять їхню будову.

Для встановлення просторової будови координаційної сполуки $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ були проведені рентгеноструктурні дослідження. Загальний вигляд молекули 3.13, найбільш важливі довжини зв'язків і валентні кути наведені на рис. 3.3.

Кристалічна структура сполуки 3.13 є сольватом комплексу купруму(II) складу $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})\text{Cl}_2]$ та ДМСО у співвідношенні 1 : 1. Центральний атом купруму координований двома атомами хлору, а також атомами нітрогену і сульфуру тіоамідного ліганду HL^{12} . Атом купруму має деформовану плоскочватратну координацію. Атоми хло-

ру, нітрогену і сульфуру не лежать в одній площині (кут між лініями Cl(1) – Cl(2) N(1) – S(1) дорівнює 37,3°). Наявний біциклічний фрагмент є плоским з точністю 0,01 Å.

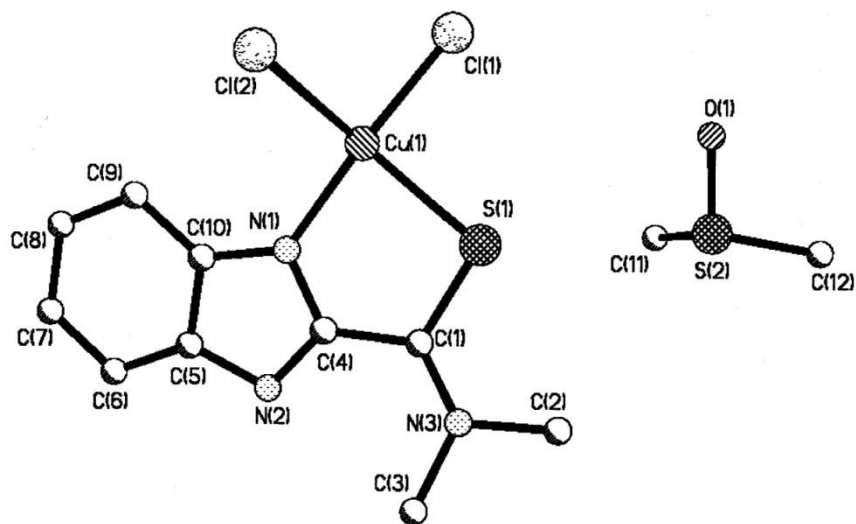


Рисунок 3.3 – Молекулярна будова комплексу $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

Найбільш важливі довжини зв'язків (Å): Cu(1)–Cl(1) 2,232(2), Cu(1)–Cl(2) 2,266(2), Cu(1)–N(1) 1,966(6), Cu(1)–S(1) 2,295(2), S(1)–C(1) 1,708(7), C(1)–N(3) 1,305(5), N(3)–C(2) 1,473(4), N(3)–C(3) 1,475(3), C(1)–C(4) 1,485(5), C(4)–N(2) 1,340(5), C(4)–N(1) 1,333(6), N(1)–C(10) 1,381(6), N(2)–C(5) 1,376(9). Валентні кути: N(1) Cu(1) Cl(1) 153,8(5)°, N(1) Cu(1) Cl(2) 99,1(6)°, Cl(1) Cu(1) Cl(2) 97,2(7)°, N(1) Cu(1) S(1) 84,9(5)°, Cl(1) Cu(1) S(1) 91,2(7)°, Cl(2) Cu(1) S(1) 149,7(8)°, C(1) S(1) Cu(1) 99,4(2)°, C(4) N(1) C(10) 105,7(6)°, C(4) N(1) Cu(1) 120,6(5)°, S(1) N(1) Cu(1) 132,3(5)°, C(4) N(2) C(5) 108,0(6)°, C(1) N(3) C(2) 120,3(6)°


П'ятичленний металоцикл Cu(1), S(1), C(1), C(4), N(1) знаходиться у конформації «конверт». Відхилення атома S(1) від середньоквадратичної площини інших атомів складає 0,2 Å. Тіонна група S(1)=C(1) трохи розвернута стосовно біциклічного фрагмента (торсійний кут S(1) – C(1) – C(4) – N(1) 13,7(8)°).

Диметиламіногрупа має тригонально-пірамідальну конфігурацію (сума валентних кутів, зцентрованих на атомі N(3), дорівнює 350°) і розміщена таким чином, що атом C(3) практично компланарний зв'язку C(1)–C(4) (торсійний кут C(3) – N(3) – C(1) – C(4) 7,5(2)°, незважаючи на присутність укорочених внутрішньомолекулярних контактів H(2)...C(3) 2,49 Å (сума вандерваальсових радіусів 2,87 Å [30] і H(2)...H(3A) 1,87 Å (2,32 Å)).

3.2 Вплив природи органічного розчинника на утворення комплексів купруму(II) в системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^3) - \text{O}_2 - \text{Solv}$

Раніше встановлено [31], що використання полярних апротонних розчинників сприяє збільшенню виходу координаційних сполук перешідних металів в умовах прямого синтезу. Цей факт пов'язували із залежністю швидкості окиснення металів від донорних чисел досліджених апротонних розчинників DN_{SbCl_5} [32–36]. Необхідно відмітити, що раніше в низці робіт встановлено екстремальну залежність швидкості окиснення металів від донорних чисел апротонних розчинників, тобто $W = f(DN_{\text{SbCl}_5})$ [32, 34, 37, 38]. В роботах [39–41] показано, що величина адсорбції різних органічних сполук, до яких відносяться і органічні розчинники, що наведені в табл. 3.11, на металевих та оксиднометалевих поверхнях мають також екстремальну залежність від їхніх резонансних потенціалів, тобто $W = f(I_r)$.

Таблиця 3.11 – Фізико-хімічні характеристики апротонних органічних розчинників

Апротонний розчинник		ϵ	μ, D	$DN_{\text{SbCl}_5},$ кДж/моль	Літера- тура
Назва	Структура				
Тетрахлорметан	CCl_4	2,23	0,00	0,00	[42]
Хлороформ	CHCl_3	4,70	1,87	–	[42]
Бензол	C_6H_6	2,28	0,00	0,42	[43]
Хлористий метилен	CH_2Cl_2	8,90	1,50	4,19	[42]
Ацетонітрил	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$	37,50	3,50	59,02	[43]
1,4-Діоксан	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	2,20	0,40	61,96	[43]
Ацетон	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	20,70	2,70	71,15	[43]
Етилацетат	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	6,00	1,85	71,57	[43]
Діетиловий етер	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	4,20	1,25	80,36	[42]
Тетрагідрофуран		7,40	1,70	83,71	[42]
Диметилформамід	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{O})\text{H}$	36,70	3,82	111,33	[43]
Диметилсульфоксид	$(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$	48,90	3,90	124,73	[43]
Піридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	12,30	2,20	138,12	[43]
Гексаметилфосфортриамід	$\text{O}=\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	–	–	162,40	[43]

Таким чином можна стверджувати, що швидкість розчинення металів або утворення їхніх координаційних сполук в середовищі апротонних розчинників визначається їхньою донорною силою (DN_{SbCl_5}) та ре-

зонансними адсорбційними потенціалами (I_r), що мають між собою лінійну залежність. Тобто, вибіркова адсорбція апротонних розчинників на металевих поверхнях в умовах прямого синтезу визначає швидкість розчинення металів та вихід утворених відповідних координаційних сполук.

Крім розглянутих адсорбційних процесів, що мають місце при отриманні координаційних сполук методом прямого синтезу, безумовно необхідно враховувати і сольватаційні процеси, вплив яких на утворення кінцевих координаційних сполук може бути дуже вагомий. В досліджених системах, на наш погляд, більш вагомою є специфічна сольватація, що пов'язана з хімічною взаємодією, в результаті якої утворюються комплекси різного ступеня стійкості: донорно-акцепторні з перенесенням заряду (КПЗ) або водневим зв'язком, тоді як неспецифічною сольватацією (орієнтаційною, індукційною та дисперсійною взаємодією) можна знехтувати. Так, з врахуванням зазначених вище адсорбційних та сольватаційних процесів в роботі [34] досліджено вплив апротонних розчинників (ДМФА, ДМСО, Ру, етилацетату, діетилового етеру) на швидкість окиснення деяких металів (Mg, Zn, Cd, Sn) окисниками різної природи (Ph_2SbCl , Ph_2BiCl , $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MoCl}$), який подано таким кореляційним рівнянням:

$$\lg W = A_o (a + b B + c Z + d \delta^2 + e \sigma), \quad (3.24)$$

де $\lg W$ – логарифм швидкості окиснення металу; A_o – вплив енергії кристалічної решітки і першого іонізаційного потенціалу металу на швидкість бруто-процесу; B – нуклеофільність молекул розчинника по Коппелю–Пальму, що відображає здатність молекул розчинника до координаційної або донорно-акцепторної взаємодії; Z – величина, що враховує електростатичні взаємодії в системі:

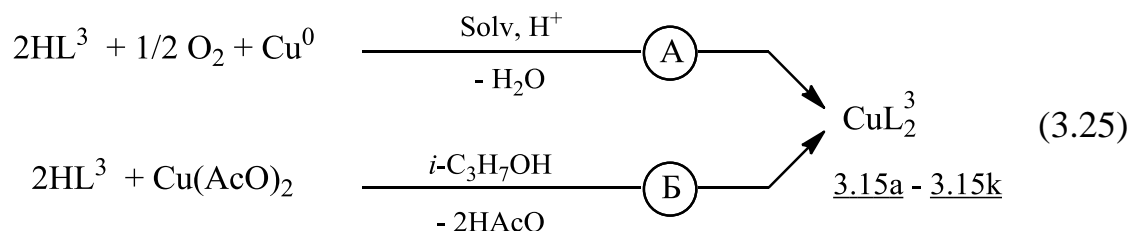
$$Z = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) + (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1),$$

складові $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ та $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ в деяких інтервалах значень n і ε змінюються сімбатно, що передбачає їхнє включення в рівняння (3.24); δ^2 – квадрат параметра розчинності Гільдебрандта; σ – радіус Ван-дер-Вальса для вільної молекули ліганду; a, b, c, d, e – коефіцієнти пропорційного вкладу відповідних параметрів середовища, що, ймовірно, відповідають параметрам окисника, який найбільше впливає на хід реакції.

Звісно, позитивом кореляційного рівняння (3.24) є те, що воно дозволяє шляхом відповідних розрахунків визначити апротонний органічний розчинник, в якому швидкість окиснення металу за інших рівних умов буде максимальною, а негативним – те, що воно має вибірковий характер і стосується лише досліджених окисно-відновних систем.

Викладені вище положення окиснення перехідних металів в апротонних розчинниках в присутніх N-,O-вмісних органічних лігандів послужили теоретичним підґрунтям для вивчення впливу органічних розчинників в дослідженій системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio} - \text{Solv}$. Так, в підрозділі 3.1.2 нами були досліджені протонні (CH_3OH , $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) та апротонний (ДМСО) розчинники, однак, систематичні дослідження впливу органічних розчинників на швидкість окиснення металевіої міді та на вихід відповідних координаційних сполук в присутності тіоамідних лігандів раніше не проводились. В зв'язку з цим, нами була досліджена система $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^3) - \text{O}_2 - \text{апротонний розчинник}$ та встановлена залежність виходу координаційних сполук CuL_2^3 від донорної активності (DN_{SbCl_5}) деяких органічних розчинників, що наведені в табл. 3.11.

Для дослідження впливу природи апротонних розчинників на вихід координаційних сполук купруму(II) методом прямого синтезу нами була досліджена така система (метод А):



Як апротонні розчинники досліджувались бензол, ацетонітрил, ацетон, етилацетат, діетиловий етер, ДМФА, ДМСО, піридин, фізико-хімічні властивості яких наведено в табл. 3.11. Умови проведення синтезу координаційних сполук 3.15a – 3.15k наведені в табл. 3.12. Синтез цих сполук проводили, як правило, за кімнатної температури протягом 1,5–3,5 години при інтенсивному перемішуванні реакційної маси та примусовій подачі кисню повітря. У випадку використання апротонних розчинників з високою донорною активністю (ДМСО, ДМФА) фіксували протягом першої хвилини зміну кольору реакційної маси від блідо-жовтої до темно-червоної, що вказує на окиснення

металевої міді до купруму(I) та утворення відповідних комплексів на першій стадії окиснення. При цьому за вказаний у табл. 3.12 час при утворенні комплексних сполук 3.15f та 3.15i металева мідь розчинялася повністю у реакційній масі. При використанні бензолу, що має донорне число $DN_{SbCl_5} = 0,0$ кДж/моль, навіть при нагріванні реакційної маси до $\sim 75^\circ\text{C}$ протягом 3,5 годин, металева мідь практично не розчинялась. Таке ж незначне розчинення металевої міді спостерігали і при використанні піридину ($DN_{SbCl_5} = 138,12$ кДж/моль). За виходом сполуки 3.15b–3.15e, при синтезі яких застосовували ацетонітрил, ацетон, етилацетат та діетиловий етер, мали проміжні значення в порівнянні з вище зазначеними апротонними розчинниками (див. табл. 3.12).

Таблиця 3.12 – Умови синтезу та вихід координаційних сполук 3.15a–3.15k методом прямого синтезу

Сполука	Температура $t, ^\circ\text{C}$	Час τ , год	Стехіометричне співвідношення реагентів			Розчинник		Вихід, %
			$v(\text{HL}^3)/v(\text{Cu}^0)$	$v(\text{Solv})/v(\text{Cu}^0)$	$v(\text{HOAc})/v(\text{Cu}^0)$	Назва	DN_{SbCl_5} , кДж/моль	
<u>3.15a</u>	72–75	3,5	2,0	70	30	бензол	0,00	сліди
<u>3.15b</u>	25	3,5	2,0	70	30	АН	59,02	9,0
<u>3.15c</u>	25	3,5	2,0	70	30	ацетон	71,15	13,0
<u>3.15d</u>	25	3,5	2,0	70	30	етил-ацетат	71,57	12,0
<u>3.15e</u>	25	3,5	2,0	70	30	діетиловий етер	80,36	14,0
<u>3.15f</u>	25	2,0	2,0	70	30	ДМФА	111,33	44,0
<u>3.15i</u>	25	1,5	2,0	70	30	ДМСО	124,73	89,0
<u>3.15k</u>	25	3,5	2,0	70	30	піридин	138,12	4,0

При синтезі координаційних сполук CuL_2^3 традиційним методом (метод Б) раніше було встановлено [3, 7], що слабка оцтова кислота індиферентна до утворення змішанолігандних комплексів складу $\text{Cu}(\text{HL}^3)_2(\text{AcO})_2$, тому її використання за методом Б при дослідженні апротонних розчинників різної донорної активності дозволило отримати лише координаційну сполуку CuL_2^3 . Склад отриманих координаційних сполук 3.15a–3.15k встановлювали елементним аналізом (табл. 3.13) а їхню будову – ІЧ-спектроскопією (табл. 3.14).

Таблиця 3.13 – Фізико-хімічні властивості комплексних сполук 3.15a–3.15k

Сполука	Колір	T _{пл} (з розкл.), °C	Знайдено, %			Брутто-формула	Розраховано, %			Вихід, %
			N	S	Cu		N	S	Cu	
<u>3.15a</u>	–	202–209	–	–	–	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ S ₂ Cu	11,43	13,08	12,97	сліди
<u>3.15b</u>	коричневий	203–207	11,17	12,61	12,55	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ S ₂ Cu	11,43	13,08	12,97	9,0
<u>3.15c</u>	коричневий	203–210	11,02	12,74	12,87	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ S ₂ Cu	11,43	13,08	12,97	13,0
<u>3.15d</u>	коричневий	205–209	11,28	12,59	12,61	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ S ₂ Cu	11,43	13,08	12,97	12,0
<u>3.15e</u>	коричневий	205–207	11,37	13,01	12,51	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ S ₂ Cu	11,43	13,08	12,97	14,0
<u>3.15f</u>	темно-бордовий	205–210	10,97	12,84	12,73	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ S ₂ Cu	11,43	13,08	12,97	44,0
<u>3.15i</u>	бордовий	209–211	11,35	12,15	12,84	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ S ₂ Cu	11,43	13,08	12,97	89,0
<u>3.15k</u>	темно-коричневий	203–210	11,15	12,80	12,77	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ S ₂ Cu	11,43	13,08	12,97	4,0

Наведені в табл. 3.13 дані синтезованих сполук 3.15b–3.15k вказують на те, що вони мають дуже подібні фізико-хімічні характеристики. Так, виділені сполуки є мілкокристалічними осадами коричневого або бордового кольору, із задовільним, як для координаційних сполук, інтервалом T_{пл} (з розклад.), який складає 202–211 °C та задовільною відтворюваністю при визначенні їхнього елементного складу (різниця не перевищує 0,5 % мас.). Будову координаційних сполук 3.15b–3.15k встановлювали дослідженням характеристичних коливань тіоамідної групи –C(=S)NH–, яка є одним із координуючих центрів при утворенні халатного вузла CuN₂S₂. Найбільш суттєвим є те, що в ІЧ-спектрах координаційних сполук 3.15b–3.15k відсутні «чисті» валентні коливання $\nu(\text{N–H})$, в області 3240 см⁻¹, що вказує на депротоновану форму тіоамідного ліганду, що входить до складу хелату CuL₂³. Валентні коливання тіоамідної групи («В»-, «D»- та «Е»-смуги) наведені в табл. 3.14. Утворення координаційних сполук CuL₂³ та Cu(HL³)Cl₂ супроводжується незначним зсувом валентних коливань

зв'язку $\nu(\text{C-N})$ («В»-смука), відповідно на 40 та 25 cm^{-1} у високочастотну область порівняно із некоординованим тіоамідним лігандом HL^3 . Чутливими до комплексоутворення є також валентні коливання зв'язку $\nu(\text{C=S})$ («D»-смука): для комплексу CuL_2^3 (3.15b–3.15k) високочастотний зсув порівняно з HL^3 складає $\approx 170 \text{ cm}^{-1}$, тоді як для комплексу $\text{Cu}(\text{HL}^3)\text{Cl}_2$ лише 70 cm^{-1} . Отримані дані по встановленню будови сполук 3.15b–3.15k методом ІЧ-спектроскопії підтверджуються результатами інших робіт [4–6, 44].

Таблиця 3.14 – ІЧ-спектри координаційних сполук купруму(II) загальної формули CuL_2^3 та $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$

Сполука	Загальна формула	$\nu(\text{N-H})$	«В»		«D»		«E»	
			C=N	N-H	C-N	C=S	C=S	C-N
3.15b	CuL_2^3	–	1560	1475 1430	1260	1200	955	775
3.15c	CuL_2^3	–	1579	1492 1439	1262	1213	972	792
3.15d	CuL_2^3	–	1560	1480 1430	1260	1200	950	770
3.15e	CuL_2^3	–	1560	1475 1430	1265	1205	955	775
3.15f	CuL_2^3	–	1555	1470 1430	1260	1200	950	770
3.15i	CuL_2^3	–	1560	1475 1430	1260	1200	960	775
3.15k	CuL_2^3	–	1553	1465 1440	1260	1200	960	775
3.4	$\text{Cu}(\text{HL}^3)\text{Cl}_2$	3240сл	1545с 1540сп	1490с 1440д.с	1270сп 1230с	1170сл 1000д.с	980с	750д.с
–	HL^3	3320	1520	1420	1270	1030	980	720д.с

Примітки: «В»-смука (C=N + N-H) з більшим внеском N-H групи; «D»-смука (C-N + C=S) з більшим внеском C-N групи; «E»-смука (C=S + C-N) з більшим внеском C=S групи. Інтенсивність коливань: д.с – дуже сильна; с – сильна; сп – середня; сл – слабка.

Слід відмітити, що утворення координаційних сполук 3.15b–3.15k доводили також зустрічним синтезом (схема (3.25), метод Б). Хелат CuL_2^3 отримували з виходом 83 % мас. При цьому було встановлено, що його фізичні та спектральні характеристики ідентичні або дуже подібні до тих, які були отримані при дослідженні сполук 3.15b–3.15k.

Отримані дані впливу природи апротонних розчинників (DN_{SbCl_5}) на вихід координаційних сполук 3.15b–3.15k наведено в табл. 3.12. Їхня графічна інтерпретація (рис. 3.4) показує екстремальну залежність виходу координаційних сполук 3.15a–3.15k від донорних чисел досліджених апротонних розчинників.

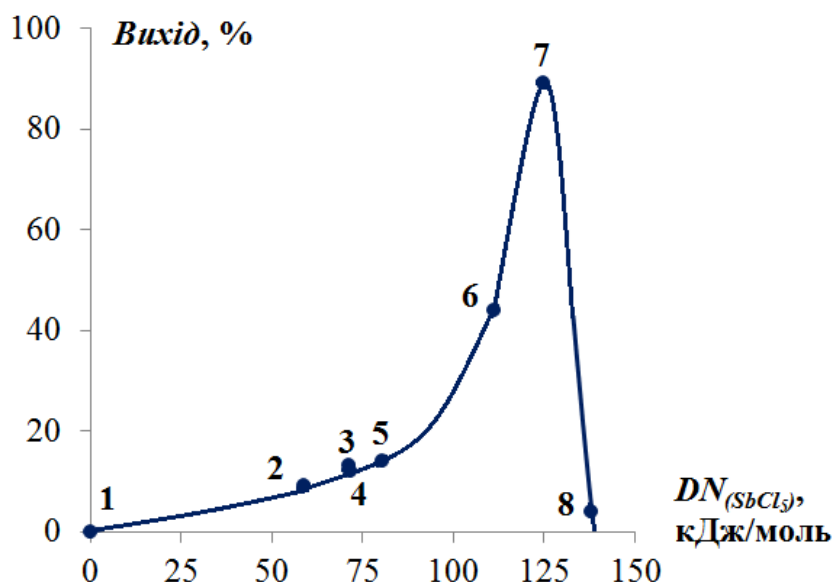
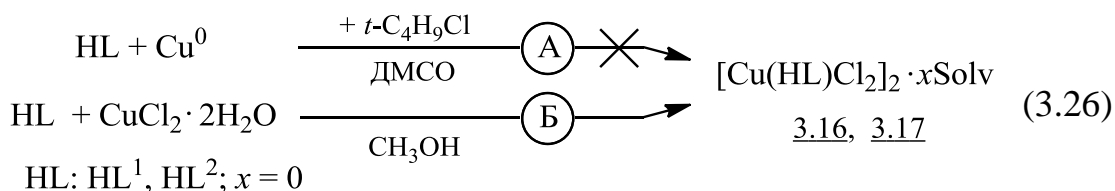


Рисунок 3.4 – Залежність виходу координаційних сполук 3.15a–3.15k в системі $Cu^0 - Thio(HL^3) - O_2 - Solv$ від донорних чисел досліджених апротонних розчинників при 25 °С: 1 – бензол; 2 – ацетонітрил; 3 – ацетон; 4 – етилацетат; 5 – діетиловий етер; 6 – ДМФА; 7 – ДМСО; 8 – піридин

Раніше був встановлений подібний екстремальний характер залежності швидкості окиснення міді в присутності 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохінону [32] або тетрахлорметану [37], інших металів у присутності органічних лігандів [34, 38] від донорних властивостей апротонних розчинників. Безумовно, при цьому необхідно констатувати вибіркового характер адсорбції на металевих поверхнях не лише апротонних розчинників, а і органічних лігандів, що при цьому використовувались. Якщо виходити із цих посилань, можемо прогнозувати, що максимальна швидкість окиснення металів (вихід їхніх координаційних сполук) буде визначатись близькістю потенціалів іонізації металу, органічного ліганду та апротонного розчинника, тобто подібною вибірковою адсорбцією двох останніх складових реакції на твердій поверхні металу.

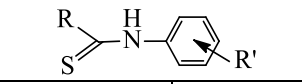





3.3 Вплив природи тіоамідного ліганду на утворення комплексів купруму(II) в умовах прямого синтезу

В підрозділі 3.1.3 нами були отримані координаційні сполуки загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ з виходом 52–83 % мас. Кращий результат (83 % мас.) був досягнутий при використанні *трет*-бутилхлориду та диметилсульфоксиду як апротонного диполярного розчинника. Встановлені при цьому оптимальні умови синтезу координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ були використані при дослідженні взаємодії металевієї міді з ароматичними тіоамідами, як найменш реакційноздатними лігандами дослідженої серії, за загальною схемою:



Ароматичні тіоаміди (HL^1 , HL^2), що були залучені до реакції прямого синтезу (метод А, схема (3.26)), в даних умовах не утворюють кінцевих координаційних сполук 3.16 та 3.17, не зважаючи на те, що вони є найосновнішими із досліджених нами заміщених тіоамідів (табл. 3.15). Наведені сполуки 3.16, 3.17 загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ були отримані лише методом традиційного синтезу за методикою, що наведена в роботі [3].

Таблиця 3.15 – Значення pK_a та виходи координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$, отримані прямим та традиційним методами синтезу

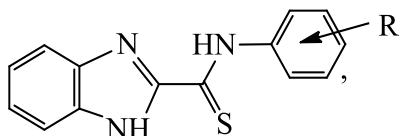
Умовне позначення			pK_a	$[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$, вихід, %		Література
	R	R'		прямий метод	традиційний метод	
HL^1		4- CH_3	10,81	–	85	[45]
HL^2		4- OCH_3	11,00	–	87	[45]
HL^3		H	9,67	41	46	[46]
HL^6		H	10,20	63	75	[45]
HL^8		H	9,85	58	92	[45]

Очевидно, що утворення координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ та їхня стійкість в розчинах реакційної маси в першу чергу буде залежати від величини хелатного ефекту, що має місце при їхньому утворенні. У випадку можливого утворення чотиричленного циклу (ліганди HL^1, HL^2) хелатний ефект суттєво менший, ніж при утворенні п'ятичленного циклу (ліганди $\text{HL}^3, \text{HL}^6, \text{HL}^8$). В останньому випадку, при утворенні однакових п'ятичлених циклів, вплив тіоамідних лігандів на вихід кінцевих координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ пов'язували саме з їхніми основними властивостями, що утворюють такий ряд: $\text{HL}^6 > \text{HL}^8 > \text{HL}^3 > \text{HL}^1 \approx \text{HL}^2$, який відповідає такій же послідовності зменшення основності тіоамідів та виходу кінцевих координаційних сполук [47]:

pK_a	10,20	9,85	9,67	10,81	11,0
Вихід комплексних сполук, %	63	58	41	–	–

Встановлену прямолінійну залежність виходу координаційних сполук від основності досліджених тіоамідів різного заміщення (наведений ряд) пояснювали, розглядаючи процес комплексоутворення як кислотно-основну взаємодію за принципом жорстких та м'яких кислот і основ (ЖМКО). При цьому катіони купруму ($\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$) виступають як м'яка (Cu^+) або середня кислоти (Cu^{2+}), а тіоамідний ліганд з N, S-координаційними центрами – як жорстка (N) – м'яка (S) основи згідно з класифікацією ЖМКО за Пірсоном [48, 49]. Очевидно, що збільшення основності тіоамідних лігандів, що наведені у вставленому ряду, відповідає збільшенню стійкості і виходу координаційних сполук, що утворюються [47].

Крім того, для ариламідів бензімідазоліл-2-тіокарбонової кислоти



що мають у своєму складі бензімідазольний

фрагмент, також встановлено залежність виходу кінцевих сполук купруму(II) загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ (див. табл. 3.5) від впливу замісників в N-арильному фрагменті на їхні основні властивості в ряді: $\text{HL}^7 > \text{HL}^{10} > \text{HL}^{11} > \text{HL}^9 > \text{HL}^8$:

R	4-OC ₂ H ₅	4-OCH ₃	4-Br	4-CH ₃	H
Вихід комплексних сполук, %	92	87	84	81	58

Дані, що наведені у встановленому ряду залежності, показують, що введення в N-арильне ядро електронодонорних замісників підвищує основні властивості ариламідів бензімідазоліл-2-тіокарбонової кислоти, збільшує стійкість утворених координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ та їхній вихід.

Таким чином, проведеними дослідженнями встановлено, що вихід координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ при їхньому прямому синтезі значною мірою залежить від природи тіоамідного ліганду. В першому наближенні використання принципу ЖМКО дає можливість удосконалити метод прямого синтезу координаційних сполук з врахуванням жорстких/м'яких кислот і основ, розповсюдивши цей принцип не лише на катіон металу (кислоту) і тіоамідний ліганд (основу), а і на апротонний розчинник. Адже останній, сорбуючись на металевій поверхні, утворює молекулярні комплекси (матриці), на поверхні яких переміщення електрону від металу до окисника проходить значно легше, ніж у розчині. Таким чином, апротонний розчинник практично виконує роль каталізатора процесу, зменшуючи при цьому енергію активації інтермедіатів реакції прямого синтезу.

3.4 Висновки

1. В системі Cu – Thio – Ox – Solv встановлено вплив природи окисника та умови отримання координаційних сполук купруму(II):

– при використанні I_2 як окисника в атмосфері N_2 : співвідношення $\nu(\text{Cu}^0)/\nu(\text{Thio}(\text{HL}^{9,10})) = 1,0$; $\nu(\text{I}_2)/\nu(\text{Cu}^0) = 5,0$; $\nu(\text{HI})/\nu(\text{Cu}^0) = 5,0 \div 7,5$; час реакції 3,5–10,5 год за температури 20–25 °C; вихід сполук $[\text{Cu}(\text{HL}^{9,10})\text{I}_2]_2$ склав 33,5–66,0 % мас;

– при використанні ДМСО як окисника в атмосфері N_2 : співвідношення $\nu(\text{Cu}^0)/\nu(\text{Thio}(\text{HL}^{12})) = 1,0$; $\nu(\text{CCl}_4)/\nu(\text{Cu}^0) = 40,0$; $\nu(\text{ДМСО})/\nu(\text{Cu}^0) = 20,0$; $\nu(\text{CCl}_4)/\nu(\text{ДМСО}) = 2,0$; час реакції 0,5 год за температури 50–60 °C; вихід сполуки $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot \text{ДМСО}$ склав 70,0 % мас;

– при використанні кисню повітря як окисника в кислому середовищі (HCl): співвідношення $\nu(\text{Cu}^0)/\nu(\text{Thio}(\text{HL}^{3-11})) = 1,0$; $\nu(\text{HCl})/\nu(\text{Cu}^0) = 6,0 \div 30,0$; $\nu(\text{CH}_3\text{OH}, i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/\nu(\text{Cu}^0) = 3,0 \cdot 10^2 \div 3,3 \cdot 10^2$; час реакції 1,3–15,0 год за температури 20–25 °C; вихід сполук $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ склав 41,0–92,0 % мас;

– при використанні кисню повітря як окисника в кислому середовищі (HAcO): співвідношення $\nu(\text{Cu}^0)/\nu(\text{Thio}(\text{HL}^3)) = 1,0$; $\nu(\text{HAcO})/\nu(\text{Cu}^0) = 30,0$; $\nu(\text{DMCO})/\nu(\text{Cu}^0) = 70,0$; час реакції 1,5–3,5 год за температури 25 °C; вихід сполуки CuL_2^3 склав 89,0 % мас;

– при використанні на I стадії хлорвмісних вуглеводнів (ХВ: CCl_4 , CHCl_3 , C_2HCl_5 , $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$) як окисників: співвідношення $\nu(\text{Cu}^0)/\nu(\text{Thio}(\text{HL}^9)) = 1,0$; $\nu(\text{ХВ})/\nu(\text{Cu}^0) = 5,0 \div 28,0$; $\nu(\text{DMCO})/\nu(\text{Cu}^0) = 0,5 \div 73,0$; час реакції 1,1–1,5 год за температури 20–25 °C, на II стадії кисню повітря як окисника в середовищі хлоридної кислоти (HCl): співвідношення $\nu(\text{HCl})/\nu(\text{Cu}^0) = 7,0 \div 40,0$; $\nu(\text{CH}_3\text{OH})/\nu(\text{ХВ} + \text{DMCO}) = 10,0 \div 1,0$; час реакції 0,5–1,0 год за температури 50–60 °C; вихід сполук $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ склав 52,0–83,0 % мас.

Показано, що склад і будову координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення можна змінювати залежно від окисника, природи тіоамідного ліганду і органічного розчинника, а також їхніх стехіометричних співвідношень у реакційному середовищі. Склад та будову синтезованих сполук охарактеризовано сучасними фізико-хімічними методами дослідження.

2. Вивчено систему $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^3) - \text{O}_2 - \text{Solv}$ (апротонний розчинник) та встановлено екстремальну залежність виходу координаційних сполук CuL_2^3 від донорної активності апротонних розчинників (DN_{SbCl_5}). Найбільший вихід 89,0 % мас. зафіксовано при використанні апротонного розчинника ДМСО, що має високе значення донорного числа $DN_{\text{SbCl}_5} = 124,73$ кДж/моль.

3. Встановлено залежність виходу координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$, синтезованих методом прямого синтезу (див. табл. 3.5), від природи ароматичних та гетероциклічних тіоамідів:

– при використанні ароматичних тіоамідів (HL^1 , HL^2), незважаючи на їхні високі основні властивості ($pK_{\text{aHL}^1} = 10,81$; $pK_{\text{aHL}^2} = 11,00$), утворення координаційних сполук визначається не їхньою основністю, а величиною хелатного ефекту. Очевидно, величина хелатного ефекту не достатня для утворення можливих чотиричленних координаційних сполук купруму(II);

– при використанні гетероциклічних тіоамідів вихід координаційних сполук добре корелюється із основними властивостями тіоамідних лігандів: збільшення основності (pK_a) забезпечує більший вихід координаційних сполук, що можна узагальнити таким рядом активності:



– при використанні гетероциклічних тіоамідів однієї реакційної серії (наявність у структурі гетероциклічного тіоаміду бензімідазольного фрагменту) вихід координаційних сполук залежить від індуктивного (+I, -I) та мезомерного (+M, -M) ефектів замісників у N-арильному ядрі, що можна засвідчити таким рядом активності:



При збільшенні основності атома нітрогену тіоамідної групи – C(=S)NH– (+I, +M-ефекти) збільшується вихід координаційних сполук загальної формули $[Cu(HL)Cl_2]_2 \cdot xSolv$.

4. Ґрунтуючись на даних елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, зустрічного/традиційного синтезу та рентгеноструктурного аналізу, встановлено склад та будову координаційних сполук $[Cu(HL^{9,10})I_2]_2$, $[Cu(HL^{3-11})Cl_2]_2 \cdot xSolv$ та CuL_2^3 . Димерний склад сполук загальної формули $[Cu(HL)Cl_2]_2 \cdot xSolv$ був доведений методом РСА.

5. Взаємодія металевої міді, досліджених тіоамідів (HL^9 , HL^{12}), хлорвмісних вуглеводнів (CCl_4 , $CHCl_3$, C_2HCl_5 , $t-C_4H_9Cl$) та ДМСО проходить за запропонованою нами схемою реакції за йон-радикальним механізмом, що являє собою адсорбцію α -асоціативної форми ДМСО на мідній поверхні, утворення β -ДАЕТ-системи та молекулярних комплексів з перенесенням у них електронів від міді на β -ДАЕТ систему або молекулярний комплекс. Запропонована схема підтверджується такими фактами:

– утворенням диметилсульфіду, виявленого хроматографічним методом, при проведенні реакції в інертній атмосфері (N_2), реакції (3.16)–(3.20), а також можливим утворенням побічних продуктів реакції – 2,2,3,3-тетраметилбутану як продукту рекомбінації трет-бутильних радикалів (реакції (3.9)–(3.11) та фосгену (реакція (3.18));

- виділенням аналогічних продуктів реакції прямого синтезу координаційних сполук купруму(II) в інших роботах, а саме фосгену [24] та диметилсульфіду [25];
- прямим доказом утворення координаційної сполуки $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ методом РСА.

Література до розділу 3

1. Гарновский А. Д. Прямой синтез координационных соединений из металлов в неводных средах / А. Д. Грановский, Ю. И. Рябухин, А. С. Кужаров // Координационная химия. – 1984. – Т. 10, № 8. – С. 1011–1033.
2. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 448 с.
3. Ранський Анатолій Петрович. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами : дис. ... докт. хім. наук : 02.00.01 / Ранський Анатолій Петрович. – Дніпропетровськ, 2003. – 327 с.
4. Pletsch C. S. S. Tablice za odredivanje strukture organskih spajeva spektroskopskim metodama / C. S. S. Pletsch. – SKTH «Kemija u industriji». – Zagreb, 1982. – 1275 s.
5. Ранський А. П. Синтез, будова і реакції комплексоутворення ароматичних і гетероциклічних тіоамідів / А. П. Ранський, М. В. Євсєєва. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 127 с.
6. Jensen K. A. Infrared Spectra of Thioamides and Selenoamides / K. A. Jensen, P. H. Nielsen // Acta chemica Scandinavica. – 1966. – Vol. 20, No 3. – P. 597–562.
7. Комплексообразование меди(II) и никеля(II) с N-арилтиопиколинамидами / [А. П. Ранский, Б. А. Бовыкин, В. Г. Карцев, З. Г. Алиев] // Изв. АН России. Сер. хим. – 1993. – № 9. – С. 1546–1550.
8. Ranskiy A. Direct Synthesis of cuprum(II) complex compounds based on thioamide ligands / A. Ranskiy, N. Didenko // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, No 4. – P. 371–378.
9. Прямой синтез координационных соединений / [В. В. Скопенко, А. Д. Гарновский, В. Н. Кокозей и др.]. – К. : Вентури, 1997. – 172 с.
10. Burgi H. B. Structure correlation / H. B. Burgi, J. D. Dunitz. – Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo : VCH, 1994. – 890 p.
11. Supplement. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 2. Organometallic compounds and co-ordination com-

plexes of the d- and f-block metals / [G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen et al.] // J. Chem. Dalton Trans. – 1989. – No 12. – P. S1–S83.

12. Огородникова Н. П. Прямой синтез комплексов меди(II) с аминокислотами в неводных растворителях / Н. П. Огородникова, Н. Н. Старкова, Ю. И. Рябухин // Химия и хим. технология. – 2009. – Т. 52, № 12. – С. 45–46.

13. Огородникова Н. П. Влияние кислотности среды на процесс окислительного растворения меди в водных растворах глицина / Н. П. Огородникова, Н. Н. Старкова, Ю. И. Рябухин // Вестник Астр. гос. тех. ун-та. – 2009. – № 1 (48). – С. 110–114.

14. Нифонтова Г. А. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Состав и строение комплексов, полученных в системе $\text{Cu}^0 - \text{CCl}_4 - \text{Dmfa} - \text{L}$ / Г. А. Нифонтова, М. Г. Каплунов, И. П. Лаврентьев // Координационная химия. – 1989. – Т. 15, вып. 1. – С. 32–38.

15. Вакуленко В. Ю. Окисление кадмия хлоридом дифенилвисмута в апротонных растворителях / В. Ю. Вакуленко, С. В. Пантелеев, С. В. Масленников // Вестник ННГУ. Сер. химия. – 2007. – № 3. – С. 89–91.

16. Каламбетова Л. С. Окислительное растворение компактной меди в системах, содержащих ацетофеноноксим. Прямой метод синтеза ацетилацетоната меди / Л. С. Каламбетова, Н. Н. Старкова // Вестник Астр. гос. тех. ун-та. – 2007. – № 6 (41). – С. 28–30.

17. Егоров Анатолий Михайлович. Реакция галогенидов бензильного типа с магнием и 3d-металлами в органическом синтезе : дис. ... докт. хим. наук : 02.00.03 / Егоров Анатолий Михайлович. – Тула, 2008. – 422 с.

18. Матюхова Светлана Алексеевна. Реакции бензилгалогенидов с медью в диполярных апротонных растворителях : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / Матюхова Светлана Алексеевна. – Москва, 2005. – 185 с.

19. Кочерова Ирина Сергеевна. Исследование реакций бензилгалогенидов с никелем в диполярных апротонных растворителях : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / Кочерова Ирина Сергеевна. – Тула, 2009. – 157 с.

20. Егоров А. М. Изучение реакции кобальта с бензилиодидом в диметилсульфоксиде в присутствии кислорода / А. М. Егоров, С. А. Матюхова, О. Ю. Чупарнова // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Суздаль, 2011. – С. 249.

21. Егоров А. М. Окисление меди 2-фурилхлоридом в диметилформамиде в отсутствие кислорода и в его присутствии / А. М. Егоров, С. А. Матюхова, А. В. Анисимов // Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия. – 2002. – Т. 43, № 5. – С. 321–326.
22. Ширшова Л. В. Окислительное растворение серебра в системе ДМСО – HBr / Л. В. Ширшова, И. П. Лаврентьев // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 11. – С. 2625–2627.
23. 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 хим. технологи. – 2002. – № 1. – С. 42–45.
24. Летучий Я. А. О природе соединений, окисляющих медь в системах амин – CCl₄ – O₂ / Я. А. Летучий, И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1980. – № 6. – С. 1399–1402.
25. Arnaud C. Etude de la stereochemie des methyl-3 cyclohexene-2 ones-I monocycliques / C. Arnaud, J. Huet // Bull. Soc. chim. Fr. – 1971. – No 12. – P. 4525–4531.
26. Особенности механизма синтеза органических производных магния прямым окислением металла / [В. П. Масленников, И. В. Спирина, С. В. Масленников и др.] // Вестник ННГУ. Серия хим. – 2000. – Вып. 1. – С. 68–80.
27. Ранський А. П. Синтез алкіламідів гетарил-2-тіокарбонної кислоти та комплексних сполук купруму(II) на їх основі / А. П. Ранський, Н. О. Діденко, О. А. Гордієнко // Укр. хім. журнал. – 2016. – Т. 82, № 8. – С. 117–125.
28. Ширшова Л. В. Растворение серебра в системе ДМСО – HBr / Л. В. Ширшова, И. П. Лаврентьев // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1992. – № 8. – С. 1929–1930.
29. Диметилсульфоксид как O-донорный лиганд в комплексах четырехвалентных актинидов / [Н. А. Буданцева, М. С. Григорьев, В. И. Мишкевич и др.] // Координационная химия. – 2011. – Т. 37, № 9. – С. 703 – 709.
30. Зефиоров Ю. В. Сокращенные межмолекулярные контакты и специфические взаимодействия в молекулярных кристаллах / Ю. В. Зефиоров // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 5. – С. 936–958.
31. Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов / [О. А. Гарновский,

В. И. Харисов, Т. Гохон-Зоррилла, А. Д. Гарновский] // Успехи химии. – 1995. – Т. 64, Вып. 3. – С. 215–236.

32. Кинетические закономерности окисления меди 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохиноном в апротонных диполярных растворителях / [А. В. Кондин, Н. В. Березина, В. К. Чаркасова, В. П. Масленников] // Журнал общей химии. – 1993. – Т. 63, вып. 10. – С. 2210–2016.

33. Роль растворителя в синтезе металлоорганических и металло-содержащих соединений прямым окислением металлов / [С. В. Масленников, И. В. Спирина, А. В. Пискунов, С. Н. Масленникова] // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 71, вып. 11. – С. 1837–1839.

34. Влияние природы растворителя на скорость окисления металлов в апротонных средах / [С. В. Пантелеев, С. В. Масленников, А. Н. Егорочкин, В. Ю. Вакуленко] // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 77 (139), вып. 6. – С. 912–915.

35. Корреляция реакционной способности элементоорганических хлоридов в реакции окисления металлов в апротонных средах / [С. В. Пантелеев, С. В. Масленников, А. Н. Егорочкин, И. В. Спирина] // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 77(139), вып. 7. – С. 1072–1074.

36. Масленников Станислав Владимирович. Окисление металлов органическими соединениями в апротонных растворителях : дис. ... докт. хим. наук : 02.00.04 / Масленников Станислав Владимирович. – Нижний Новгород, 2005. – 201 с.

37. Кинетические закономерности окисления меди четыреххлористым углеродом в диполярных апротонных растворителях / [В. П. Сергеева, А. В. Кондин, В. Н. Алясов и др.] // Журнал общей химии. – 1990. – Т. 60, вып. 10. – С. 1708–1711.

38. Новикова А. Н. Влияние природы растворителя на процесс дегалогенирования бензилгалогенидов никелем в присутствии кислорода / А. Н. Новикова, А. М. Егоров, С. А. Матюхова // Современные проблемы науки и образования. – 2013 – № 6. – С. 1–4.

39. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах / Е. А. Нечаев. – Харьков : ВШ, 1989. – 144 с.

40. Куприн В. П. Адсорбция органических соединений на твердой поверхности / В. П. Куприн, А. Б. Щербаков. – Киев : Наукова думка, 1996. – 158 с.

41. Куприн Виталий Павлович. Избирательная адсорбция органических веществ на металлах и подготовка поверхности перед нанесе-

нием покрытий : дис. ... докт. хим. наук : 02.00.05 / Куприн Виталий Павлович. – Днепропетровск, 1993. – 323 с.

42. Москва В. В. Растворители в органической химии / В. В. Москва // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 4. – С. 44–50.

43. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах / В. Гутман. – М. : Мир, 1971. – 220 с.

44. A study of the Willgerodt-Kindler reaction to obtain thioamides and α -ketothioamides under solvent-less conditions / [J. E. Valdez-Rojas, H. Rios-Guerra, G. Ramirez-Sanchez, J. G. Penieres-Carrillo] // Can. J. Chem. – 2012. – Vol. 90. – P. 567–573.

45. Walter W. Über die Struktur der Thioamide und ihren Derivate. VII. Acidität aromatisch substituierter Thioamide / W. Walter, R. F. Becker // Liebigs. Ann. Chem. – 1969. – Bd. 727, № 1. – S. 71–80.

46. Hisano Tokuso. Studies on Organosulfur Compounds. XIII. The Substituent Effect on the Acid Dissociation of Thioanilides and on the Rate of Oxidation by Hydrogen Peroxide // Hisano Tokuso, Ichikawa Masataka // Chem. Pharm. Bull. – 1976. – Vol. 24, No. 7. – P. 1451–1458.

47. Взаємодія сильних мінеральних та органічних кислот з гетероциклічними тіоамідами / [А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко, М. В. Євсєєва, Т. О. Процько] // Укр. хім. журнал. – 2014. – Т. 80, № 9. – С. 61–65.

48. Пирсон Р. Дж. Жесткие и мягкие кислоты и основания / Р. Дж. Пирсон // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, № 7. – С. 1259–1282.

49. Гарновский А. Д. Принцип ЖМКО и проблемы конкурентной координации в химии комплексных соединений / А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, С. Б. Булгаревич // Успехи химии. – 1972. – Т. 41, № 4. – С. 648–678.

4 ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ

Можливість утворення координаційних сполук 3d-металів різного складу та будови на основі ароматичних і гетероциклічних тіоамідів обумовлює широкий спектр їхніх фізико-хімічних властивостей та різноманітні галузі їхнього застосування. При цьому необхідно відмітити такі два основних напрямки їхнього практичного використання:

– як нових промислових матеріалів для техніки, що забезпечують високі вулканізуючі і термостабілізуючі властивості для ненасичених еластомерів та полімерних композицій [1–3]; селективних флотаційних реагентів при вилученні кольорових металів [4]; інгібіторів корозії при добуванні газового конденсату [5]; протизношувальних, антикорозійних, антифрикційних та антиокислювальних додатків до олив та масил [6–16] та мастильних композицій спеціального призначення [17];

– як нових біологічно активних сполук, зокрема хімічних засобів захисту рослин [18, 19] та потенційних лікарських препаратів [20, 21].

В цьому розділі наведені результати досліджень функціональних властивостей синтезованих координаційних сполук купруму(II) як протизношувальних та антифрикційних додатків до індустріальних олив (перший напрямок) та стимуляторів росту деяких сільськогосподарських рослин (другий напрямок).

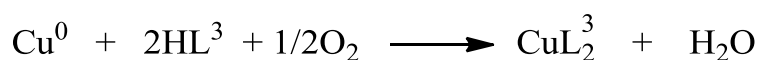
4.1 Прямий синтез координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами в трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – сталь 45»

Відомо [22–25], що в парах тертя «бронза – сталь» механічний вплив тертя приводить не лише до зношення їхньої поверхні, а і за наявності в мастильному середовищі комплексоутворюючих реагентів – до утворення різних за складом та своєю будовою металокомплексних сполук. Дослідження цієї пари тертя в присутності потенційних N-, O-вмісних органічних лігандів підтвердило утворення координаційних сполук купруму(II), наявність яких суттєво покращувало триботехнічні властивості мастильних композицій [22, 26, 27]. Тобто зменшення зношення (I_g) та коефіцієнту тертя ($f_{тр}$) однозначно пов'язувалось з окисненням міді та утворенням координаційних сполук купруму(II) [28, 29]. В цьому контексті важливими є результати отримані А. С. Кужаровим при дослідженні впливу комплексоутворюючих додатків на триботех-

нічні характеристики пари тертя «бронза – сталь». Встановлено, що протонвмісні органічні добавки в процесі тертя та присутності кисню повітря утворюють хелати купруму(II) за схемою [30]:



Подібна окислювальна система була досліджена нами раніше (підрозділ 3.2) при синтезі комплексу CuL_2^3 прямим методом (схема (3.25)):



Лише для збільшення виходу сполуки CuL_2^3 реакцію проводили в присутності апротонного розчинника ДМСО ($DN_{\text{SbCl}_5} = 124,73$ кДж/моль).

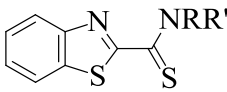
Таким чином, однакова природа хімічних перетворень, що наведені на схемах (4.1) та (3.25) вказує на те, що трибохімічний синтез координаційних сполук в парах тертя «бронза – сталь» можна розглядати як один із різновидів утворення координаційних сполук купруму(II) прямим методом.

4.1.1 Дослідження трибохімічної системи «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – сталь 45»

Тіоаміди як добавки до індустриальних олив детально вивчалися в низці робіт [6–11, 13–16, 31, 32], однак покращення триботехнічних властивостей у парі тертя «бронза – сталь» раніше ми пов'язували з реалізацією вибіркового перенесення купруму(II) з бронзової поверхні на сталю без урахування впливу органічних додатків на цей процес [33]. У роботах [33–37] були досліджені мастильні композиції на основі індустриальної оливи І-20А, змішанолігандних тіоамідних комплексів та апротонного розчинника ДМФА. Останній при цьому використовувався для гомогенізації мастильної композиції та для кращого розчинення метал-хелатів купруму(II), а не як активний компонент збільшення швидкості розчинення міді пари тертя «бронза – сталь». У контексті задач цієї роботи, що пов'язана з прямим синтезом тіоамідних комплексів купруму(II), нами була досліджена система «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – сталь 45».

Склад мастильних композицій «олива І-20 А + тіоамід» подано в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Склад мастильних композицій «олива I-20 А + тіоамід»

Композиція				Склад композиції, %	
	R	R'	позначення	тіоамід	базова олива I-20А
1	H	C ₆ H ₅	HL ¹³	0,06	до 100
2	CH ₃	CH ₃	HL ¹⁴	0,06	до 100
3	(CH ₂ CH ₂) ₂ O		HL ¹⁵	0,06	до 100
4	H	C ₆ H ₄ Cl-4	HL ¹⁶	0,06	до 100
5	H	C ₆ H ₄ Br-4	HL ¹⁷	0,06	до 100
6	–	–	–	базова олива I-20А	

Досліджені тіоаміди HL¹³–HL¹⁷, до складу яких входять бензтіазольний та амінний –NRR' фрагменти, як додатки до оливи I-20А, по різному впливають на протизношувальні властивості досліджених мастильних композицій 1–5 (рис. 4.1). Нами встановлено, що отримані дані в інтервалі контактного тиску 8–16 МПа є найбільш важливими та інформативними.

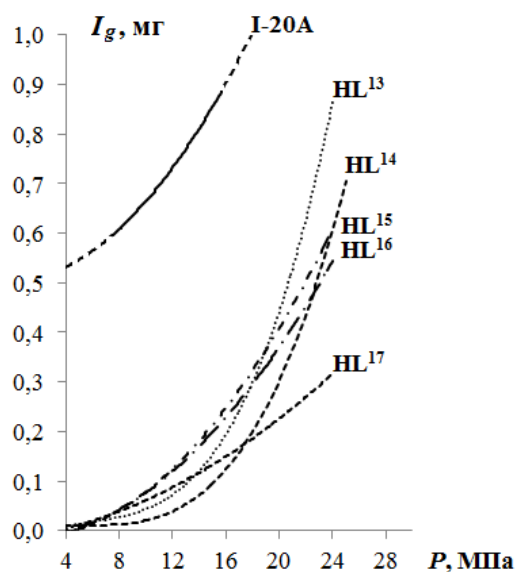


Рисунок 4.1 – Залежність зношення від контактної навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» з мастильною композицією «олива I-20А + тіоамід» ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{ год}$)

Слід зазначити, що тіоаміди з N-арильним фрагментом (HL¹³, HL¹⁶, HL¹⁷) у інтервалі контактних навантажень 8–16 МПа мають найкращі результати, тоді як при збільшенні контактної тиску до 24 МПа ряд протизношувальної активності змінюється на такий:

$$HL^{17} > HL^{16} > HL^{15} > HL^{13} > HL^{14},$$

що в першому наближенні можна пояснити зменшенням термічної стабільності досліджених гетероциклічних тіоамідів. Так, в наведеному ряду N,N-диметиламідбензтіазол-2-тіокарбонної кислоти (HL¹⁴) в термостійкому відношенні є найменш стійкою сполукою та в наведеному ряду протизношувальної активності є останнім.

Встановлену графічну залежність антифрикційних властивостей досліджених мастильних композицій 1–5 від контактних навантажень наведено на рис. 4.2.

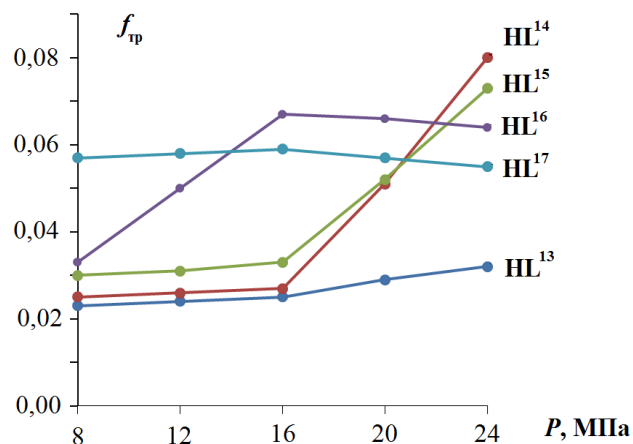


Рисунок 4.2 – Залежність коефіцієнта тертя від контактної навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» з мастильною композицією «олива І-20А + тіоамід» ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{ год}$)

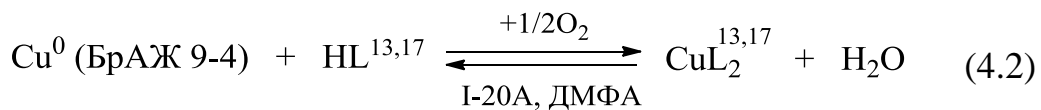
Досліджені мастильні композиції на кривих залежності $f_{тр} - P$ мають «критичну» точку перегину, яка дорівнює 16 МПа. До цього значення при збільшенні контактної навантаження коефіцієнт тертя для всіх композицій 1–5 прямолінійно зростає. Подальше збільшення контактної тиску приводить до прямолінійного зростання коефіцієнтів тертя лише для композицій 1–3, тоді як для композицій 4 і 5 коефіцієнт тертя неочікувано зменшується. У складі досліджених тіоамідів, що проявили такі властивості, містяться атом хлору (HL¹⁶) та атом бромів (HL¹⁷) в N-арильному фрагменті, що пояснює таку аномальну залежність. Співставлення отриманих протизношувальних та антифрикційних властивостей мастильних композицій показує, що в низці випадків покращення триботехнічних властивостей не збігається з покращенням антифрикційних властивостей, що можна пояснити різними механізмами їхньої дії в дослідженій парі тертя «бронза – сталь».

Таким чином встановлено, що додавання до індустріальної оливи І-20А тіоамідів різної будови (мастильні композиції 1–5; табл. 4.1, рис. 4.1 і рис. 4.2) значно покращує їхні триботехнічні властивості, що пояснюється трибохімічним синтезом координаційних сполук CuL_2^{13-17} при контактному навантаженні пари тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45». Так, при контактному навантаженні, наприклад, $P = 16$ МПа протизношувальні властивості дослідженої пари тертя покращуються в 3,4–13,4 рази, а антифрикційні – в 1,8–2,1 рази (композиції 1–3) у порівнянні з чистою оливою І-20 А.

4.1.2 Дослідження трибохімічних систем «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – ДМФА – сталь 45» та «бронза БрАЖ 9-4 – хелат Cu(II) – олива І-20А – ДМФА – сталь 45»

Раніше нами в підрозділі 4.1.1 було встановлено, що введення до індустріальної оливи І-20 А заміщених тіоамідів суттєво покращує триботехнічні характеристики ($I_g, f_{\text{тр}}$) мастильних композицій, що пояснюється утворенням комплексів загальної формули $\text{CuL}_2^{13,17}$. З метою підтвердження цієї тези нами були досліджені мастильні композиції, до складу яких свідомо вводились координаційні сполуки CuL_2^{13} і CuL_2^{17} (див. табл. 4.2), а також ДМФА в кількості 3 % мас (за винятком контрольних мастильних композицій 1 та 10). ДМФА, який як активний апротонний розчинник, виконував подвійну функцію:

- підвищував розчинність метал-хелатів CuL_2^{13} і CuL_2^{17} в індустріальній оливі І-20 А;
- підвищував швидкість розчинення металеві міді та утворення комплексів купруму(II) з тіоадами HL^{13} і HL^{17} , що входили до складу мастильних композицій на основі індустріальної оливи, за загальною схемою:



Таким чином, нами були досліджені такі триботехнічні системи:

- «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід (HL^{13} , HL^{17}) – олива І-20А – ДМФА – сталь 45». Передбачалось, що зіставлення отриманих результатів щодо протизношувальних властивостей мастильних композицій, до складу яких входять активні добавки (HL^{13} , HL^{17}), (HL^{13} + ДМФА) та (HL^{17} + ДМФА) дозволять встановити роль ДМФА як активного ком-

понента триботехнічної системи (додаткового фактора) при прямому розчиненні міді в процесі тертя;

– «бронза БрАЖ 9-4 – хелат (CuL_2^{13} , CuL_2^{17}) – олива І-20А – ДМФА – сталь 45». Передбачалось, що у випадку близьких результатів щодо протизношувальних властивостей, отриманих при дослідженні систем: (HL^{13} + ДМФА) і (CuL_2^{13} + ДМФА), (HL^{17} + ДМФА) і (CuL_2^{17} + ДМФА) можна не лише опосередковано підтвердити утворення метал-хелатів CuL_2^{13} , CuL_2^{17} , а і встановити активну роль апротонного розчинника ДМФА, адже подібні дослідження раніше не проводились.

Таблиця 4.2 – Склад мастильних композицій «олива І-20А + тіоамід + ДМФА» і «олива І-20А + хелат $\text{Cu}(\text{II})$ + ДМФА»

Композиція	Склад композиції, % мас			
	тіоамід HL	комплекс CuL_2^n	ДМФА	І-20А
1	HL^{13} , 0,06	–	–	до 100
7	HL^{13} , 0,06	–	3,0	до 100
8	–	CuL_2^{13} , 0,06	3,0	до 100
9	HL^{13} , 0,03	CuL_2^{13} , 0,03	3,0	до 100
10	HL^{17} , 0,06	–	–	до 100
11	HL^{17} , 0,06	–	3,0	до 100
12	–	CuL_2^{17} , 0,06	3,0	до 100
13	HL^{17} , 0,03	CuL_2^{17} , 0,03	3,0	до 100

Результати досліджень залежності зношення від контактного навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» мастильних композицій 1, 7–13, свідчать про таке:

– зміна величини зношення при зміні контактного навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» для досліджених мастильних композицій відбувається у вузькому інтервалі значень I_g : для мастильних композицій 7–9 (рис. 4.3) складає 0,013–0,041 мг, а для композицій 11–13 (рис. 4.4) – 0,011–0,040 мг;

– наведені вище інтервали зміни величини зношення в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» практично однакові, що дозволяє зробити висновок про єдиний механізм протизношувальної дії досліджених додатків та мастильних композицій, що наведені в табл. 4.2;

– близькі значення I_g досліджених композицій 7–13, наприклад, при $P = 16$ МПа вказують на те, що діючими речовинами, що забезпечують протизношувальні властивості дослідженої пари тертя, є, безу-

мовно, координаційні сполуки CuL_2^{13} та CuL_2^{17} , які входять до складу мастильних композицій на базі індустріальної оливи I-20A;

– різниця в значеннях I_g для композицій 1 (HL^{13}) і 7 ($\text{HL}^{13} + \text{ДМФА}$), наприклад, при $P = 16$ МПа складає 4,4 рази, а для композицій 5 (HL^{17}) і 11 ($\text{HL}^{17} + \text{ДМФА}$), при такому ж контактному тиску – 16,4 рази, що свідчить про дуже суттєвий вплив апротонного розчинника ДМФА на процес розчинення металевої міді в процесі тертя за раніше наведеною схемою (4.2).

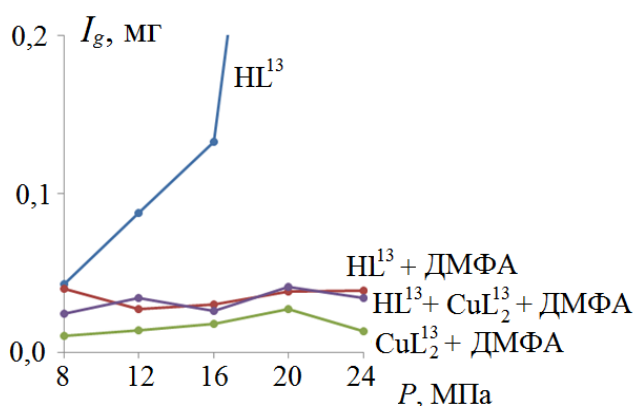


Рисунок 4.3 – Залежність зношення від контактного навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» з мастильними композиціями «олива I-20A + тїоамід $\text{HL}^{13} + \text{ДМФА}$ » і «олива I-20A + хелат CuL_2^{13} » ($t = 25$ °C, $\tau = 3$ год)

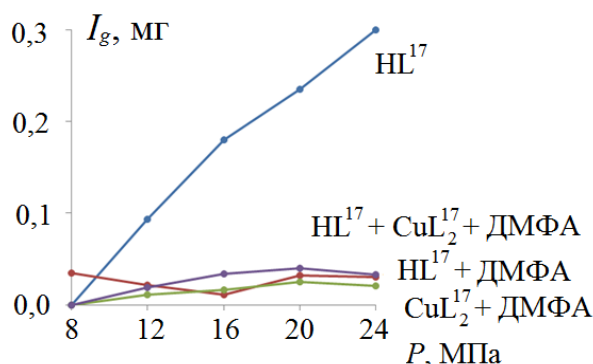


Рисунок 4.4 – Залежність зношення від контактного навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» з мастильними композиціями «олива I-20A + тїоамід $\text{HL}^{17} + \text{ДМФА}$ » і «олива I-20A + хелат CuL_2^{17} » ($t = 25$ °C, $\tau = 3$ год)

Таким чином, послідовне ускладнення мастильних композицій 1–5, 7–13 шляхом додавання до базової оливи I-20A тїоамідних компле-

ксонів ($\text{HL}^{13} - \text{HL}^{17}$), метал-хелатів купруму(II) на їхній основі (CuL_2^{13} , CuL_2^{17}) та ДМФА дозволило не лише встановити високі протизношувальні властивості досліджених додатків, а і роль апротонного розчинника ДМФА в трибохімічному синтезі метал-хелатів купруму(II) та дослідити вплив кожного із чинників на триботехнічні характеристики пари тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45». Так зменшення зношення (I_g) при поступовому ускладненні складу мастильних композицій можна подати таким рядом:

Додатки до оливи I-20A	I-20A	>	ДМФА	>	HL^{13}	>	$\text{HL}^{13} + \text{ДМФА}$	>	$\text{CuL}_2^{13} + \text{ДМФА}$
I_g , мг	0,600		0,093		0,043		0,040		0,010

4.2 Координаційні сполуки купруму(II) на основі заміщених тіоамідів як стимулятори росту рослин

Численні наукові дослідження свідчать, що потенційні органічні ліганди, що містять тіоамідну функціональну групу, виявляють різноманітну біологічну активність противірусної [38–40], серцево-судинної [41–43] протипухлинної дії [44, 45], а також проявляють пестицидну [46], гербіцидну [47], інсектицидну [48] та фунгіцидну [49] активності.

З метою систематизації та виявлення вибіркової біологічної активності тіоамідів різного заміщення та їхніх координаційних сполук нами був проведений аналіз літературних даних у цій галузі [50–52]. Так, у роботах [53–55] було запропоновано декілька біомоделей купрумвмісних білків, до синтезу яких входили три типи донорних атомів, а саме: кисень (карбоксилат- і фенолят-іони і вода), нітроген (амін, амід-аніон, імідазол) і сульфур (тіоетер і тіоаніон) з утворенням квадратноплоскої, квадратнопірамідальної, тригональнобіпірамідальної, октаедричної і тетраедричної конфігурації комплексів. У роботі [56] досліджено деякі купрумвмісні біомоделі, що наведені на рис. 4.5.

Відмічено, що Cu(I)/Cu(II) виконують низку важливих біохімічних функцій: стабілізують стінки деяких кровоносних судин, в тому числі аорт, і оболонки спинного мозку. Йони купруму(II) беруть також участь у процесі вироблення організмом кольорових пігментів шкіри, волосся, очей, а також в синтезі *in vivo* гемоглобіну. В роботах [57–59] обговорювалось створення та дослідження біоміметичних моделей

блакитних мідних білків, що відповідають за зовнішньосферне електронне перенесення в біонеорганічних системах [60], а пізніше було досліджено комплексні сполуки Cu(II)/Cu(III) як модельні системи поліметалічних гідролаз [61].

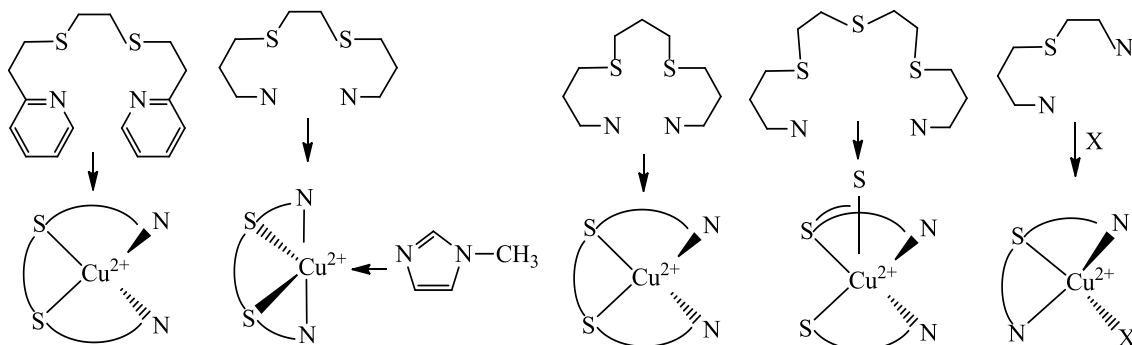


Рисунок 4.5 – Купрумвмісні біомоделі, що були досліджені в роботі [56]

Аналіз численного фактичного матеріалу у цій галузі, а також особистих доробок дослідження фунгіцидної та бактерицидної активності тіоамідів та їхніх координаційних сполук дав можливість сформулювати головні фактори направлено синтезу біологічно активних координаційних сполук:

- сумісне використання біометалу (йони Cu(II)/Cu(III)) та біолігандів (ароматичні та гетероциклічні тіоаміди), що може привести до утворення сполук з суттєво більшою біоактивністю;
- можливості змінювати біометали, їхні ступені окиснення та лігандне оточення з метою встановлення фундаментальної залежності «структура – біоактивність» для цього класу сполук;
- можливості використовувати та досліджувати синтезовані комплексні сполуки, перш за все перехідних 3d-металів, як модельних систем важливих біохімічних процесів.

Раніше [62] були проведені дослідження фунгіцидної активності деяких тіоамідів та їхніх координаційних сполук на свіжих посівах фітопатогенних грибів: *Farasium solani*, *Batrytis cinerea*, *Helmi-?thosporium sativum*, а також дослідження бактерицидної активності на тест-об'єкті: бактерія *Xanthomonas maevsearum*. Було встановлено, що фунгіцидна і бактерицидна активності суттєво залежать як від центрального йона металу, так і від його лігандного оточення. При цьому пригнічення росту фітопатогенних грибів склало 78,6–81,6% по відношенню до контрольного фунгіциду і бактерициду.

На рис. 4.6 наведені тіоамідні ліганди та можливі біологічно активні координаційні центри Cu(I), Cu(II) та Cu(III). Такі комплексні сполуки купруму можна розглядати як низькомолекулярні модельні системи природних ферментів [52].

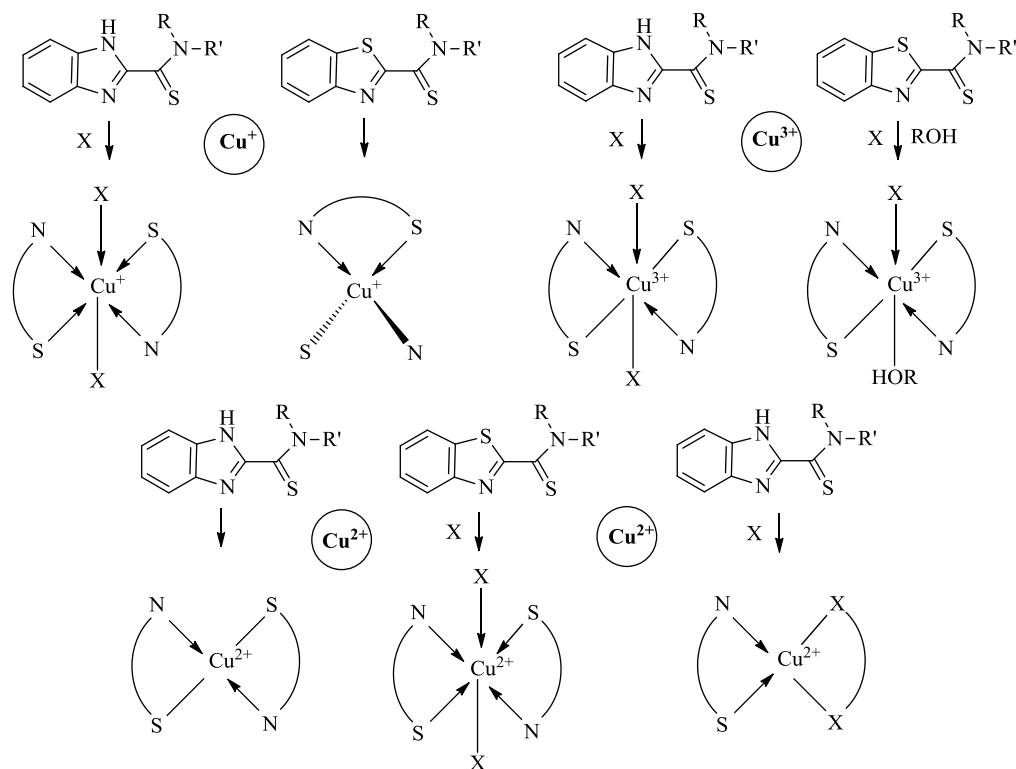


Рисунок 4.6— Поліядерні металокомплекси Cu (I), Cu (II) та Cu (III) як низькомолекулярні модельні системи природних ферментів [52]

Таким чином, проведений систематичний аналіз дозволяє зробити такі узагальнення:

- використання в синтезі біокоординаційних сполук фізіологічно активних лігандів та біометалів дає можливість отримати нові сполуки та препарати, що мають високу специфічну ефективність при різних захворюваннях та патологіях. При цьому комплексоутворення часто приводить до зменшення токсичності металів, зростання біоактивності і виявлення нових, раніше невідомих властивостей, біоактивних субстанції [53–55, 63];

- послідовні заміни як самого центрального атома в різних ступенях окиснення, так і його лігандного оточення дозволяють дослідити специфічну біоактивність комплексних сполук в ряді фундаментальної залежності «будова – властивість» та внести необхідні корективи на стадії їхнього цілеспрямованого синтезу;

- проведення можливого моделювання і дослідження складних біопроектів, що протікають у живому організмі, на більш простих і

доступних об'єктах «ізольованого» типу (*in vitro*), з наступним перенесенням отриманих результатів на біопроцеси, що протікають за участі біометалів в живій клітині (*in vivo*).

З врахуванням вище зазначеного та раніше проведених досліджень пестицидної активності тіоамідів та їхніх координаційних сполук, в даній роботі були досліджені координаційні сполуки купруму(II) на основі заміщених тіоамідів як стимулятори росту рослин. Ріст регулювальну активність визначали відповідно до методик, що наведені в розділі 2. При цьому в досліджах як еталон використано індоліл-3-оцтову кислоту (ІОК-3), яка застосовується у сільському господарстві як регулятор росту рослин [64]. Як потенційні стимулятори росту рослин досліджені координаційні сполуки купруму(II) з депротонованими лігандами на основі ароматичного (N-р-анізілтіобензаміду, HL²) [65] та гетероциклічного (N-фенілпіридин-2-карботіоаміду, HL³) [66] тіоамідів.

Для порівняння рістрегулювальної активності координаційних сполук купруму(II) з:

- тіоамідами був досліджений п-толуїдид тіобензойної кислоти HL¹ [67];

- координаційними сполуками інших металів того ж класу були додатково синтезовані комплекси кобальту(II) і цинку на основі ароматичних і гетероциклічних тіоамідів, відповідно, CoL₂⁸, CoL₂^{1/2}·i-C₃H₇OH та ZnL₂^{1/2} [68–70], що містять метали, які, як і купрум, належать до «біометалів» або «металів життя» [21].

Встановлено (табл. 4.3), що оптимальною концентрацією, за якої зафіксовані кращі показники рістрегулювальної дії досліджених сполук на проростки пшениці, кукурудзи та соняшника, є концентрація 10 мг/л. Слід зазначити, що за цієї концентрації досліджені на рістрегулювальну активність сполуки переважають контрольний зразок, а еталон (ІОК-3) показав кращі результати тільки при дії на насіння кукурудзи. Так, рістрегулювальна активність, визначена за масою проростків, при обробці насіння пшениці, кукурудзи та соняшника тіоамідом (зразок 2) переважає контрольний зразок в 1,08–1,20 рази. Тоді як для координаційних сполук (зразки 3–7) цей показник вищий: 1,16–1,32 рази (пшениця); 1,09–1,20 (кукурудза); 1,20–1,31 рази (соняшник).

Лабораторна схожість насіння досліджених сільськогосподарських культур підвищилась як у порівнянні з контрольним зразком, так і з еталоном – індоліл-3-оцтовою кислотою та тіоамідом – п-толуїдидом тіобензойної кислоти. Так, схожість насіння пшениці, кукурудзи і соняшника при обробці тіоамідом порівняно з контрольним зразком

зросла у 1,10–1,33 рази. Показники проростання насіння при дії на них координаційних сполук перевищують контрольний зразок в 1,10–1,48 раз, а еталон – в 1,08–1,39 рази. Покращення якості насіння відбувається також за рахунок збільшення його енергії проростання, яка характеризує здатність насіння швидко і дружно проростати, що спостерігалось в усіх без винятку досліджених зразках.

Таблиця 4.3 – Вплив досліджуваних сполук на схожість пшениці, кукурудзи та соняшника

Зразок	Препарат	Концентрація, мг/л	Маса, %			Схожість, %			Енергія проростання, %		
			пшениця	кукурудза	соняшник	пшениця	кукурудза	соняшник	пшениця	кукурудза	соняшник
1	Контроль	–	100	100	100	70	73	60	80	80	81
2	HL ¹	1	105	110	110	–	–	–	–	–	–
		10	116	108	120	80	80	80	81	83	85
		100	110	120	125	–	–	–	–	–	–
3	CuL ₂ ³	1	106	112	112	–	–	–	–	–	–
		10	117	109	121	82	82	82	82	84	87
		100	111	120	126	–	–	–	–	–	–
4	CuL ₂ ²	1	106	104	109	–	–	–	–	–	–
		10	116	114	120	89	82	88	85	82	84
		100	106	118	118	–	–	–	–	–	–
5	CoL ₂ ⁸	1	112	105	112	–	–	–	–	–	–
		10	132	120	131	91	91	89	90	87	84
		100	119	122	120	–	–	–	–	–	–
6	CoL ₂ ¹ ·i-PrOH	1	105	107	119	–	–	–	–	–	–
		10	124	112	121	82	80	89	82	80	84
		100	120	114	120	–	–	–	–	–	–
7	ZnL ₂ ¹	1	106	112	112	–	–	–	–	–	–
		10	117	109	121	82	82	82	82	84	87
		100	111	120	126	–	–	–	–	–	–
8	ЮК-3*	1	100	100	107	–	–	–	–	–	–
		10	106	115	112	76	80	64	80	83	82
		100	112	114	110	–	–	–	–	–	–

Примітка. Дані, отримані при дослідженні зразків 3–7.

В табл. 4.4 наведені дані щодо дії досліджених сполук на ріст та збільшення сирої вегетативної маси квасолі. За отриманими результатами встановлено оптимальну дозу препаратів – 0,025 мг/зразок (0,031 кг/га). Обробка проростків квасолі препаратами у дозі 4 мг/зразок (5 кг/га) порівняно з контрольним зразком практично не

вплинула на сирі вегетативну масу, що виростає після обробки, і призвела до зменшення довжини другого міжвузля проростків в усіх випадках. Обробка проростків квасолі як тіоамідом (зразок 2), так і координаційними сполуками (зразки 3–7) покращують визначені показники відносно контролю та еталону (рис. 2). Так, довжина 2-го міжвузля та сира вегетативна маса квасолі зросли, відповідно, у 1,19–1,38 та 1,12–1,36 рази відносно контрольного зразка.

Таблиця 4.4 – Дія досліджуваних сполук на проростки квасолі

Зразок	Препарат	Доза, мг/зразок	Довжина 2-го міжвузля, %	Маса сирі вегетативної маси, %
1	Контроль	–	100	100
2	HL ¹	4,000	90	98
		0,025	119	120
3	CuL ³ ₂	4,000	90	100
		0,025	134	132
4	CuL ² ₂	4,000	92	100
		0,025	120	112
5	CoL ⁸ ₂	4,000	96	100
		0,025	138	136
6	CoL ¹ ₂ ·i-PrOH	4,000	91	99
		0,025	119	119
7	ZnL ¹ ₂	4,000	92	100
		0,025	121	122
8	ІОК-3*	4,000	92	100
		0,025	106	108

Примітка. Дані, отримані при дослідженні зразків 3–7.

В табл. 4.5 наведені дані щодо визначення лабораторної схожості товарного продукту, а саме насіння салату сорту «Берлінський» при їхній обробці дослідженими сполуками. При проведенні досліджень використовували розчини з раніше встановленою оптимальною концентрацією – 10 мг/л. Подані в табл. 4.5 дані свідчать, що при обробці насіння салату тіоамідом (зразок 2) і координаційними сполуками (зразки 3–7) покращується схожість та збільшується довжина проростку відносно контролю і еталону. Так, схожість у випадку використання тіоаміду збільшується, відповідно, у 1,15 та 1,07 рази порівняно з контрольним зразком та ІОК-3, а для координаційних сполук ці показники складають 1,15–1,26 та 1,07–1,17 рази. Така ж закономірність характерна і для збільшення довжини проростків салату. Для тіоаміду зростання складає, відповідно, 1,25 та 1,15 рази відносно контролю та еталону, для координаційних сполук – 1,17–1,40 та 1,07–1,28 рази.

Таблиця 4.5 – Вплив досліджуваних сполук на схожість насіння салату сорту «Берлінський»

Зразок	Препарат	Концентрація, мг/л	Схожість, %	Довжина проростку, %
1	Контроль	–	78	100
2	HL ¹	10	90	125
3	CuL ₂ ³	10	96	139
4	CuL ₂ ²	10	92	117
5	CoL ₂ ⁸	10	98	140
6	CoL ₂ ¹ · i-PrOH	10	91	125
7	ZnL ₂ ¹	10	90	126
8	ІОК-3*	10	84	109

Примітка. Дані, отримані при дослідженні зразків 3–7.

В табл. 4.6 подані узагальнені результати проведених досліджень дії координаційних сполук купруму(II), кобальту(II) та цинку на основі заміщених тіоамідів на лабораторну схожість насіння та проростки деяких сільськогосподарських рослин. Досліджені сполуки мають добре виражену рістрегулювальну активність, покращують посівні якості насіння пшениці, кукурудзи, соняшника і салату та сприяють формуванню вегетативної маси квасолі та салату у вегетативний період їхнього розвитку. При цьому комплекси купруму(II) дещо поступаються за рістрегулювальною активністю сполукам кобальту(II).

Таблиця 4.6 – Дія координаційних сполук купруму(II), кобальту(II) і цинку на основі заміщених тіоамідів на схожість насіння та проростки деяких сільськогосподарських культур

Показник	Зростання (рази) порівняно		
	з контролем	з ІОК-3	з тіоамідом
Схожість насіння пшениці, кукурудзи, соняшника та салату	1,10–1,48	1,00–1,39	1,00–1,14
Енергія проростання насіння пшениці, кукурудзи та соняшника	1,00–1,13	0,96–1,13	0,96–1,11
Маса проростків пшениці, кукурудзи та соняшника	1,09–1,32	0,95–1,25	1,00–1,14
Довжина 2-го міжвузля проростків квасолі	1,19–1,38	1,12–1,30	1,00–1,16
Приріст сирової вегетативної маси квасолі	1,12–1,36	1,04–1,30	0,93–1,13
Довжина проростків салату	1,17–1,40	1,07–1,28	0,94–1,12

Таким чином, проведені дослідження дають можливість стверджувати, що координаційні сполуки купруму(II) на основі ароматич-

них і гетероциклічних тіоамідів мають добре виражену рістрегулювальну активність, яка дещо вища за активність тіоаміду – *p*-толуїдину тіобензойної кислоти, як ліганду, та, в переважній більшості випадків, перевищує еталонний зразок. Координаційні сполуки купруму(II) з депротонованими лігандами на основі ароматичних і гетероциклічних тіоамідів можуть бути рекомендовані для розширених досліджень їхньої біологічної активності.

4.3 Висновки

1. Встановлено, що введення ДМФА в мастильну композицію «олива I-20A – тіоамід (HL¹³)» в кількості 3,0 % мас зменшує зношення в 4,4 рази при контактному тиску $P = 16$ МПа та в 21,8 рази при $P = 24$ МПа в парі тертя «бронза – сталь». Таким чином, ДМФА, як компонент трибохімічної системи (схема (4.2)), бере активну участь в розчиненні металеві міді, що входить до складу бронзи БрАЖ 9-4. Збільшення контактного навантаження – активування бронзової поверхні – приводить до утворення метал-хелатів CuL_2 та зменшення зношення дослідженої пари тертя.

2. Близькі величини зношення в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» в присутності мастильних композицій «олива I-20A + тіоамід HL¹³ + ДМФА», «олива I-20A + хелат CuL_2^{13} + ДМФА», «олива I-20A + тіоамід HL¹³ + хелат CuL_2^{13} + ДМФА» відповідно 0,030, 0,018 та 0,026 мг при $P = 16$ МПа свідчать про те, що в усіх випадках активним протизношувальним додатком до оливи I-20A є координаційна сполука CuL_2^{13} .

3. Координаційні сполуки загальної формули $\text{CuL}_2^{13,17}$ є ефективними протизношувальними і антифрикційними додатками до індустриальних олив і можуть бути рекомендовані до промислового використання в загальних парах тертя «бронза – сталь». Так, при використанні мастильних композицій, до складу яких входять тіоамідні ліганди, встановлено, що зношення в парі тертя зменшується в 3,4–13,4 рази, а коефіцієнт тертя – в 1,8–2,1 рази при $P = 16$ МПа.

4. Координаційні сполуки CuL_2^3 , CuL_2^2 проявляють добре виражену рістрегулювальну активність при дії на насіння пшениці, кукурудзи, соняшнику, салату та проростки квасолі (див. табл. 4.3–4.5), однак дещо поступаються за біоактивністю комплексам двовалентного кобальту (CoL_2^8 , $\text{CoL}_2^1 \cdot i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$), але є більш активними, ніж комплекс ZnL_2^1 .

Література до розділу 4

1. Овчаров В. И. О вулканизационной активности некоторых тиоамидов в полиизопрене / В. И. Овчаров, А. П. Ранский, Г. О. Ненашев // Каучук и резина. – 1993. – № 6 – С. 22–26.
2. Овчаров В. И. Серная вулканизация полиизопрена в присутствии тиоамидов / В. И. Овчаров, А. П. Ранский, Г. О. Ненашев. – Киев, 1994. – Деп. в ГНТБ Украины, Б. ук. № 1196-Ук-94.
3. Физико-механические свойства полимерных композиций на основе вторичного полиэтилена / [А. П. Ранский, М. В. Бурмистр, В. В. Лукьяненко, И. А. Лебедева] // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 2. – С. 112–115.
4. Годэн А. М. Флотация / А. М. Годэн. – М. : Metallurgizdat, 1959. – 657 с.
5. Ингибиторы питтинговой коррозии для газового конденсата / [А. П. Ранский, О. В. Побирченко, И. Г. Плошенко и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 1998. – № 1 – С. 11–12.
6. Химия тиоамидов. Сообщение III. Синтез и исследование некоторых тиоамидов как присадок к смазочным материалам / [А. П. Ранский, И. Г. Плошенко, А. Г. Панасюк, М. Ю. Вакуленко] // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 4 – С. 150–153.
7. Химия тиоамидов. Сообщение IV. Арил- и алкиламида бензтиазол-2-тиокарбоновой кислоты как присадки к смазочным маслам / [А. П. Ранский, И. Г. Плошенко, А. Г. Панасюк, М. Ю. Вакуленко] // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 6. – С. 177–181.
8. Ранский А. П. Химия тиамидов. Сообщение V. Алкил-, ариламида бензимидазол-2-тиокарбоновой кислоты как присадки к смазочным маслам / А. П. Ранский, И. Г. Плошенко, А. Г. Панасюк // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 4. – С. 42–46.
9. Ранский А. П. Химия тиоамидов. Сообщение VI. Аддукты N-алкил-N-арилтиоамидов с галогенкарбоновыми кислотами как присадки к индустриальным маслам / А. П. Ранский, А. Г. Панасюк // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 2 – С. 139–141.
10. Ранский А. П. Химия тиоамидов. Сообщение VIII. Смешанно-лигандные комплексы меди(II) ариламида бензимидазол-2-тиокарбоновой кислоты как присадки к смазочным маслам / А. П. Ранский, А. Г. Панасюк // Вопросы химии и химической технологии. – 2005 – № 5. – С. 47–50.

11. Ранский А. П. Химия тиоамидов. Сообщение X. Синтез медных комплексов алкиламидами бензимидазол-2-тиокарбоновой и галогенсодержащих кислот и их исследование как присадок к смазочным маслам. / А. П. Ранский, А. Г. Панасюк, А. А. Митрохин // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 4. – С. 36–41.

12. Заявка № 94030645, МПК С10М 101/04, С10М 101/02, С10М 125/02, С10М 113/16, С10Н 40/20. Мастило для горячего пресування металів тиском / Б. І. Мельников, Б. О. Бовикін, А. П. Ранський, С. І. Виходцев, В. І. Коляда, Г. О. Іванов. – заявл. 09.04.1993 ; опубл. 20.12.1994, Бюл. № 19.

13. А. с. 1409643 СССР, МКИ4 С 10 М 141/08. Смазочная композиция / Б. А. Бовыкин, И. Г. Плошенко, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, А. Я. Штанько, С. П. Суховой, В. Д. Седлецкий. – заявл. 26.02.1986 ; опубл. 15.07.1988, Бюл. № 26.

14. А. с. 1471550 СССР, МКИ4 С 10 М 159/18. Смазочная композиция / И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, О. В. Коваленко, В. И. Коляда. – № 4149298 ; заявл. 24.10.1986.

15. А. с. 1547299 СССР, МКИ5 С 10 М 135/20. Смазочная композиция / И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, В. И. Коляда, А. А. Митрохин, В. И. Опаренко, О. В. Коваленко. – № 4465510/31-04 ; заявл. 26.07.1988.

16. А. с. 1642752 СССР, МКИ5 С 10 М 135/14. И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, В. И. Коляда, С. М. Волков, С. Ю. Заседателев, В. В. Харитонов, П. Н. Узункоян, Э. Б. Иванкина, Н. Г. Кожаева. – № 4718936/04 ; заявл. 11.07.1989.

17. Исследование новых контактных материалов для ультразвукового контроля / [А. П. Ранский, А. Г. Панасюк, А. Ф. Шадов, Е. И. Степаненков] // Одеса : Вісник ОНУ, – 2004. – Т. 9, № 2. – С. 59–66.

18. Бионеорганическая химия защиты растений / [Б. А. Бовыкин, В. Г. Карцев, А. М. Омельченко, К. Б. Яцимирский] // Днепропетровск. – 1991. – 287 с.

19. Ранский А. П. Биологическая активность N-арилбензимидазолил-2-тиокарбаминов и их комплексных соединений / А. П. Ранский, О. Г. Панасюк, А. Г. Гайдидей. – Киев, 1996. – 21 с. – Деп. в ГНТБ Украины, Б. ук. № 2276-Ук-96.

20. Химия тиоамидов. Сообщение XI. Синтез и биологическая активность гетероциклических тиоамидов / [А. П. Ранский, А. Г. Панасюк, Л. Н. Щебитченко и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 2. – С. 33–41.

21. Яцимирский К. Б. Введение в бионеорганическую химию / К. Б. Яцимирский. – К. : Наукова думка, 1976. – 142 с.
22. Прямой синтез координационных соединений / [В. В. Скопенко, А. Д. Гарновский, В. Н. Кокозей и др.]. – К. : Вентури, 1997. – 172 с.
23. Пономаренко А. Г. О механизме образования полимеров трения в смазочных маслах / А. Г. Пономаренко, Г. Г. Чигаренко, Г. П. Барчан // Трение и износ. – 1981. – № 9. – С. 43–45.
24. Гаркунов Д. Н. О механизме взаимного атомного переноса меди при трении бронзы по стали / Д. Н. Гаркунов, В. Н. Лозовский, А. А. Поляков // Докл. АН СССР. – 1960. – Т. 133, № 5. – С. 1128–1129.
25. Справочник по триботехнике. Теоретические основы / под ред. М. Хедбы, А. В. Чичинадзе. – М. : Машиностроение ; Варшава : ВКЛ, 1989. – Т. 1. – 397 с.
26. Исследование структуры граничного слоя влияния комплексобразующих присадок на триботехнические свойства пары трения медный сплав-сталь / [А. С. Кужаров, В. В. Чуваев, Б. В. Меринов и др.] // Трение и износ. – 1987. – Т. 7, № 5. – С. 851–861.
27. Барчан Г. П. Исследование избирательного переноса в среде сложных эфиров монокарбоновых кислот / Г. П. Барчан, Г. Г. Чигаренко, А. Г. Пономаренко // Химия и технология топлив и масел. – 1978. – № 10. – С. 59–61.
28. Барчан Г. П. Влияние сложных эфиров на процесс ИП / Г. П. Барчан, Г. Г. Чигаренко, А. Г. Пономаренко // Химия и технология топлив и масел. – 1979. – № 7. – С. 36–39.
29. Ранський А. П. Дослідження присадних матеріалів на основі тригалогенпохідних карбонових кислот в оливі И-40 / А. П. Ранський, О. А. Горієнко // Проблеми трибології. – 2012. – № 1(63). – С. 55–61.
30. Исследование структуры граничного слоя и влияния комплексобразующих присадок на триботехнические свойства пары трения медный сплав-сталь / [А. С. Кужаров, В. В. Чуваев, Б. В. Меринов и др.] // Трение и износ. – 1987. – Т. 7, № 1 – С. 861–870.
31. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання / [Ранський А. П., Бойченко С. В., Гордієнко О. А., Діденко Н. О. та ін.]. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 328 с.
32. Технологічний дизайн присадок до індустріальних олив, отриманих реагентною переробкою високотоксичних промислових відходів / [Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Н. О. Діденко та ін.] // Проблеми трибології. – 2014. – № 4. – С. 81–89.

33. Механізм вибіркового перенесення з точки зору резонансного потенціалу за Нечаєвим / [А. П. Ранський, Н. О. Діденко, Т. С. Тітов, І. І. Безвозюк] // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2010. – № 4.

34. Тиоамиды и их комплексные соединения как присадки к смазочным материалам / [А. П. Ранский, О. А. Гордиенко, Н. А. Диденко и др.] // Проблемы химмотологии : III міжнар. науково-техн. конф. : тези допов. – Одеса : Астропринт, 2010. – С. 21–22.

35. Дослідження поліфункціональних властивостей N,S-вмісних органічних сполук та їх метал-хелатів в індустріальних оливах / [А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко та ін.] // АВІА-2011 : X міжнар. науково-техн. конф. : тези допов. – К. : НАУ, 2011. – Т. 3. – С. 104–107.

36. Діденко Н. О. Прямий синтез координаційних сполук Купруму(II) та Кобальту(II) на основі тіоамідів / Н. О. Діденко, А. П. Ранський // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : VII міжнар. науково-техн. конф. : збірник тез доповідей. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2014. – С. 133.

37. Поліфункціональні властивості тіоамідних комплексів у складі індустріальних олив / [Н. О. Діденко, А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва] // Проблемы химмотологии. Теория та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів : V міжнар. науково-практ. конф. : тези допов. – К., 2014. – С. 336–337.

38. Пат. 67501999 США, МКИ7 А61К 38/12, С01К 7/56. Antimicrobial sulfonamide derivatives of lipopeptide de antibiotics / Curran W. V., Leese R. A., Jarolmen H., Borders D. B. – № 09/90 4756 ; заявл. 13.07.2001 ; опубл. 15.06.2004. – 4 с.

39. Synthesis and antituberculosic activity of 5-alkyl-6-chloro-2-pyrazinecarboxamides and corresponding thioamides / [J. Hartl., M. Dolezal., J. Krinkova et al.] // Coll. Czech. Chem. Commun. – 1996. – V. 61, № 7. – P. 1109–1114.

40. Synthesis and antituberculosic properties of some substituted pyrazine carbo thioamides / [J. Hartl., M. Dolezal., J. Krinkova et al.] // Coll. Czech. Chem. Commun. – 1996. – V. 61, № 7. – P. 1102–1108.

41. Synthesis of 2-phenulthiazolidine derivatives as cardiotoxic agents. I. 2-Phenylthiazolidine-3-thiocarboxamides / [Nate Hiroyuki, Sekine Yasuo, Honma Yasushi et al.] // Chem. And Pharm. Bull. – 1987. – V. 35, № 5. – P. 1953–1968.

42. Пат. 6716838 США, МКИ7 C07D 239/54, C07D 413/12 Substituted polycyclis aryl and heteroaryl uracils as antiocoagulative agents / South M. S., Jones D. E., Rueppel M. L. – № 09/979542 ; заявл. 18.05.2000 ; опубл. 06.04.2004.

43. Пат. 65580 Україна, МПК7 C07C 233/1, C07C 327/44, C07C 69/618, C07C 57/42, C07C 255/07. Похідні біфенілу (варіанти) та спосіб лікування (варіанти) / Уїлсон Т. М. ; (US). – № 2000020770 ; заявл. 12.08.1997 ; опубл. 15.04.2004, Бюл. № 4(04).

44. Пат. 6762204 США, МКИ7 A61K 31/16, C07C 241/00. Taxol enhancor compounds / Koya Keizo, Sun Lijun, Chen Shoujun, Tatsuta Noriaki. – № 10/193639 ; заявл. 10.07.2002 ; опубл. 13.07.2004.

45. ЕПВ 1424078 МКВ7 A61K 45/00. Remedies for respiratory diseases comprising sphingosine-1-phosphate receptor controllers / Shinji Nakade, Hidehiro Suzuki. – № 02772831 ; заявл. 03.09.2002 ; опубл. 02.06.2004.

46. ЕПВ 994904A1 МКИ6 C07D 403/04, C07D 231/38, A01N 43/56, C07D 231/44. Производные 3-тиокарбамоил пиразола, имеющие пестицидную активность / Alig B., Bertsch A. – № 01822731.0 ; заявл. 21.11.1997 ; опубл. 22.09.1999.

47. ЕПВ 0418175A2 МКИ5 C07D 261/08, C07D 49/84, A01N 43/80. Изоксазолы в качестве гербицидов / Brachotte C. – № 105/401 ; заявл. 10.09.1990 ; опубл. 20.03.1991.

48. Пат. 6747047 США, МКИ7 C07D 213/82, A01N 43/56. Insecticidal anthranilamides / Lahn G. P., Myers B. J., Selby Th. P., Stevenson Th. M., – № 10/220450 ; заявл. 20.03.2001 ; опубл. 08.06.2004.

49. Пат. 6762321 США, МКИ7 C07C 233/05, A01N 37/18. Amide compounds and use there of / Hiroshi Sakaguchi. – № 10/311013 ; заявл. 13.06.2001 ; опубл. 13.07.2004.

50. Діденко Н. О. Синтез, будова та біологічна активність комплексів кобальту (II), (III) / Н. О. Діденко, А. П. Ранський // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2012. – № 3. – С. 182–188.

51. Координаційні сполуки Со(II) на основі тіоамідних лігандів / А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, Н. О. Діденко // Екологія-2009 : II Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових статей. – Вінниця : ВНТУ, 2009. – С. 390–393.

52. Біологічна активність координаційних сполук Со(II)/Со(III), Cu(II)/Cu(III) з S, N, O-лігандним оточенням / А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, Н. О. Діденко // Екологія-2009 : II Всеукраїнський з'їзд

екологів з міжнародною участю : збірник наукових статей. – Вінниця : ВНТУ, 2009. – С. 393–397.

53. Дюга П. Биоорганическая химия / П. Дюга, К Пенни. – М. : Мир, 1983. – С. 343–396.

54. Крисс Е. Е. Координационные соединения в медицине / Е. Е. Крисс, И. И. Волченкова, А. Н. Григорьева. – К. : Наукова думка, 1986. – 215 с.

55. Акбаров А. Б. Проблемы современной бионеорганической химии / А. Б. Акбаров, В. Х. Темиходжаев. – Новосибирск : Наука, 1986. – С. 10–16.

56. Amundsen A. R. Biological analogues on the nature of binding sites of copper-containing proteins / A. R Amundsen, J. Whelan, B. Bosnich // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 6730–6739.

57. Новые азометановые хелаты с N, S (Se)-лигандным окружением, моделирующие активные центры непорфириновых металлопротеинов / [А. И. Ураев, А. Л. Ниворожкин, А. С. Анцишкина и др.] // Докл. РАН. – 1997. – Т. 356, № 2. – С. 212–215.

58. Биометические металл-хелаты меди (II) с N, S, (O, Se)-лигандным окружением – новые синтетические модели активных центров медьсодержащих протеинов / [А. И. Ураев, А. Л. Ниворожкин, О. Ю. Коршунов и др.] // Координационная химия. – 1999. – Т. 25, № 1. – С. 79–80.

59. Синтез, строение и спектральные свойства биометических азометиновых металл-хелатов с хромофорами CuN_2S_2 , CuN_2O_2 и CuN_2Se_2 . Кристаллическая структура бис[4-(бензил)альдимино-3-метил-1-фенил-5-пиразолтиолато]меди(II) / [А. И. Ураев, А. Л. Ниворожкин, Г. И. Бондаренко и др.] // Изв. РАН. Серия хим. – 2000. – № 11. – С. 1891–1896.

60. Малкин Р. Неорганическая биохимия / Р. Малкин. – М. : Мир, 1978. – Т. 2. – С. 94–112.

61. Фрицкий О. И. Полиядерные координационные соединения переходных металлов с азотсодержащими лигандами в моделировании активных центров металлоферментов. : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра хім. наук : спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія» / О. И. Фрицкий. – Київ, 2003. – 350 с.

62. Ранський Анатолій Петрович. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами : дис. ... докт. хім. наук : 02.00.01 / Ранський Анатолій Петрович. – Дніпропетровськ, 2003. – 327 с.

63. Сульфурвмісні комплекси як потенційні антидоти при отруєнні сполуками ртуті / [А. П. Ранський, Н. О. Діденко, О. А. Гордієнко, Т. М. Авдієнко] // Вісник національного університету «Львівська політехніка». Серія : хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. – № 812. – С. 36–42.

64. Пестициды : справочник / [В. И. Мартыненко, В. К. Промоненко, С. С. Кукаленко и др.]. – М. : Агропромиздат, 1992. – 368 с.

65. Пат. 93609 Україна, МПК6 А01N 37/18. Біс(N-анізидатотіобензойної кислоти)купруму (II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О., Панченко Т. І. – № u201404294 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

66. Пат. 93607 Україна, МПК А01N 37/18, С01G 3/00, А01P 21/00. Біс(N-фенілтіопіколінамідато)купруму(II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О. – № u201404290 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

67. Пат. 93606 Україна, МПК А01N 37/18, А01P 21/00. Застосування п-толуїдиду тіобензойної кислоти як стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О., Гордієнко О. А. – № u201404285 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

68. Пат. 93611 Україна, МПК А01N 37/18, С01G 51/00, А01P 21/00. Біс(N-р-толуїдато тіобензойної кислоти)кобальту(II), сольватованого ізопропіловим спиртом, який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О., Гордієнко О. А. – № u201404308 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

69. Пат. 93612 Україна, МПК6 А01N 37/18. Біс(бензімідазол-2-N-феніл)карботіоамідато кобальту(II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О. – № u201404310 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

70. Пат. 93605 Україна, МПК А01N 37/18, С01G 9/00, А01P 21/00. Біс(N-р-толуїдато тіобензойної кислоти)цинку, який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О., Гордієнко О. А. – № u201404277 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

ВИСНОВКИ

Головним результатом проведених досліджень є вирішення науково-прикладного завдання отримання координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення методом прямого синтезу, дослідження їхніх фізико-хімічних та функціональних властивостей.

Розроблено методики прямого синтезу координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами. Показано, що їхній склад і будову можна змінювати в залежності від природи окисника, органічного розчинника, тіоаміда та їхніх стехіометричних співвідношень в реакційній масі. Прямим методом синтезовано та виділено в індивідуальному вигляді 23 координаційні сполуки.

Методами елементного аналізу, атомно-абсорбційної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, зустрічного/ традиційного синтезу та рентгеноструктурного аналізу встановлено склад і будову отриманих координаційних сполук. Встановлено, що утворення та вихід координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ залежить від хелатного ефекту реакцій комплексоутворення та основності тіоамідів:

– для комплексів з різними хелатними циклами встановлено такий ряд активності досліджених тіоамідів $\text{HL}^6 > \text{HL}^8 > \text{HL}^3 > \text{HL}^1 \approx \text{HL}^2$;

– для комплексів з однаковими хелатними циклами, але з різними гетероциклічними фрагментами встановлено такий ряд активності досліджених тіоамідів $\text{HL}^6 > \text{HL}^8 > \text{HL}^3$, який визначається зміною їхніх основних властивостей;

– для комплексів з однаковими хелатними циклами, і з однаковим гетероциклічним фрагментом встановлено такий ряд активності $\text{HL}^7 > \text{HL}^{10} > \text{HL}^{11} > \text{HL}^9 > \text{HL}^8$, який визначається зміною їхніх основних властивостей.

Досліджено трибохімічні системи «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – Solv – олива І-20А – сталь 45» та вплив природи заміщених тіоамідів і відповідних комплексів купруму(II) на протизношувальні (I_g) і антифрикційні ($f_{\text{тр}}$) властивості. Послідовним ускладненням трибохімічних систем за рахунок додавання до базової оливи І-20А, ДМФА, тіоамідів (HL^{13} – HL^{17}) та метал-хелатів купруму(II) (CuL_2^{13} , CuL_2^{17}) було встановлено, що покращення триботехнічних характеристик (I_g) досліджених мастильних композицій визначається утворенням в процесі трибохімічних реакцій координаційних сполук купруму(II).

Досліджено рістрегулювальну активність координаційних сполук купруму (II) з тіоамідами різного заміщення. Встановлено низку координаційних сполук, перспективних для застосування як регуляторів росту деяких сільськогосподарських культур (пшениці, кукурудзи, соняшника, квасолі, салату).

Наукове видання

**Діденко Наталя Олександрівна
Ранський Анатолій Петрович**

**ПРЯМИЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК
КУПРУМУ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ**

Монографія

Редактор С. Малішевська
Оригінал-макет підготовлено Н. Діденко

Підписано до друку 30.03.2021
Формат 29,7×42¼. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman.
Друк різнографічний. Ум. др. арк. 6,47.
Наклад 20 пр. Зам № В2021-01

Вінницький національний технічний університет,
ІРВЦ ВНТУ,
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к. 114.
Тел. (0432) 65-18-06.

press.vntu.edu.ua; *email*: irvc.vntu@gmail.com.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.

Віддруковано ФОП Барановська Т. П.
21021, м. Вінниця, вул. Порика, 7.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 4377 від 31.07.2012 р.