

Вінницький національний технічний університет
Міністерства освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДІДЕНКО НАТАЛЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 541.49 + 546.562

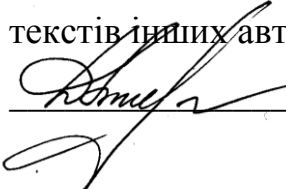
ДИСЕРТАЦІЯ
ПРЯМИЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II)
З ТІОАМІДАМИ РІЗНОГО ЗАМІЩЕННЯ

02.00.01 – неорганічна хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело


Н. О. Діденко

Науковий керівник Ранський Анатолій Петрович, доктор хімічних наук, професор

Вінниця – 2017

АНОТАЦІЯ

Діденко Н. О. Прямий синтез координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.01 «Неорганічна хімія» (102 – Хімія) – Вінницький національний технічний університет – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2017.

Дисертаційна робота присвячена прямому синтезу координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення у протонних та апротонних розчинниках, дослідженню їх фізико-хімічних та функціональних властивостей.

Всебічно досліджена система Cu – Thio – Ox – Solv, що дозволило встановити вплив окисника, природи органічного розчинника, тіоамідного ліганду та умов на отримання координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами. При цьому були досліджені:

– тіоамідні ліганди (Thio): N-p-толілтіобензамід (HL¹); N-p-анізілтіобензамід (HL²); N-фенілпіридин-2-карботіоамід (HL³); N-p-толілпіридин-2-карботіоамід (HL⁴); N-p-анізілпіридин-2-карботіоамід (HL⁵); N-фенілхінолін-2-карботіоамід (HL⁶); N-p-фенетиділбензімідазол-2-карботіоамід (HL⁷); N-p-фенілбензімідазол-2-карботіоамід (HL⁸); N-p-толілбензімідазол-2-карботіоамід (HL⁹); N-p-анізілбензімідазол-2-карботіоамід (HL¹⁰); N-p-бромфенілбензімідазол-2-карботіоамід (HL¹¹); N,N-диметилбензімідазол-2-карботіоамід (HL¹²); N-фенілбензтіазол-2-карботіоамід (HL¹³); N,N-диметилбензтіазол-2-карботіоамід (HL¹⁴); морфолід-бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти (HL¹⁵); N-p-хлорфенілбензтіазол-2-карботіоамід (HL¹⁶); бромфенілбензтіазол-2-карботіоамід (HL¹⁷);

– окисники (Ox): I₂ в атмосфері N₂ і кисню повітря; ДМСО в атмосфері N₂, кисню повітря в кислому середовищі (HCl, HAcO); хлорвмісні вуглеводні (CCl₄, CHCl₃, C₂HCl₅, *t*-C₄H₉Cl);

– органічні розчинники (Solv): протонні (CH₃OH, *i*-C₃H₇OH) і апротонні (C₆H₆, CH₃CN, CH₃COCH₃, C₂H₅OC₂H₅, CH₃COOC₂H₅, C₆H₅N, ДМФА, ДМСО).

Розроблено методики прямого синтезу координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами, синтезовано 23 координаційні сполуки з виходом 33,5–92 %. Склад і будову отриманих координаційних сполук встановлено методами елементного аналізу, атомно-абсорбційної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, зустрічного/ традиційного синтезу та рентгеноструктурного аналізу (РСА). Визначено, що склад і будову комплексів купруму(II) із заміщеними тіоамідами можна змінювати залежно від окисника, природи тіоамідного ліганду і органічного розчинника, а також їх стехіометричних співвідношень у реакційному середовищі.

Встановлено, що в системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^{9,10}) - \text{I}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ як в інертній атмосфері (окисник I_2) так і в атмосфері кисню повітря (окисники $\text{I}_2 + \text{O}_2$) використання надлишку йодоводневої кислоти забезпечує утворення координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL}^{9,10})\text{I}_2]_2$ з нейтральною формою тіоамідних лігандів (HL).

Показано, що утворення та вихід координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL}^{3-11})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$, отриманих при дослідженні системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^{3-11}) - \text{O}_2 - \text{ROH}$, залежать від основності тіоамідів та хелатного ефекту. Встановлено вплив основності тіоамідів та хелатного ефекту на вихід кінцевих координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL}^{1-3,6,8})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$, що пояснюється та узагальнюється рядом активності тіоамідних лігандів $\text{HL}^6 > \text{HL}^8 > \text{HL}^3 > \text{HL}^1 \approx \text{HL}^2$. У випадку ароматичних тіоамідів, очевидно, об'єднаний вплив основності лігандів та хелатного ефекту не достатній для утворення стійких чотиричленних комплексів, тоді як гетероциклічні тіоаміди утворюють стійкі п'ятичленні комплекси з хелатним вузлом CuN_2S_2 . Методом РСА досліджено димерний склад та просторову будову комплексу $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, що дало змогу стверджувати про будову інших комплексів загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL}^{3-11})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$.

При дослідженні систем $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^9) - \text{хлорвмісний вуглеводень} - \text{Solv}$ та $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^{12}) - \text{CCl}_4 - \text{DMCO}$ були синтезовані координаційні сполуки $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$, $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot \text{DMCO}$. Будову координаційної сполуки $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot \text{DMCO}$ досліджено методом РСА. Запропонована схема реакції взаємодії металеві міді, досліджених тіоамідів (HL^9 , HL^{12}), хлорвмісних

вуглеводнів (CCl_4 , CHCl_3 , C_2HCl_5 , $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$) та ДМСО за йон-радикальним механізмом, що являє собою адсорбцію α -асоціативної форми ДМСО на мідній поверхні, утворення β -донорно-акцепторної електронотранспортної (β -ДАЕТ) системи та молекулярних комплексів з перенесенням в них електронів від міді на β -ДАЕТ систему або молекулярний комплекс.

В системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^3) - \text{O}_2 - \text{Solv}$ (бензол, ацетонітрил, ацетон, етилацетат, діетиловий етер, ДМФА, ДМСО, піридин) отримано координаційну сполуку купруму(II) CuL_2^3 та вивчено вплив природи органічного розчинника на її утворення та вихід. 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. Показано, що вихід координаційної сполуки CuL_2^3 в досліджених умовах прямого синтезу залежить від донорного числа органічних розчинників та їх вибіркової адсорбції на мідній поверхні.

Вивчено вплив тіоамідів, їх комплексів купруму(II) та ДМФА на протизношувальні і антифрикційні властивості мастильних композицій на основі індустріальної оливи I-20А у парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45». Трибохімічний синтез координаційних сполук у парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» розглядали як один із різновидів утворення координаційних сполук купруму(II) прямим методом. Утворення координаційних сполук $\text{CuL}_2^{13} / \text{CuL}_2^{17}$, при введені в трибохімічну систему тіоамідів $\text{HL}^{13} / \text{HL}^{17}$ фіксували шляхом порівняння триботехнічних характеристик (зношування I_g , коефіцієнт тертя $f_{\text{тр}}$) з аналогічними показниками при безпосередньому введені раніше синтезованих традиційним методом синтезу таких же комплексів $\text{CuL}_2^{13} / \text{CuL}_2^{17}$. Послідовне ускладнення мастильних композицій на основі оливи I-20А: $\text{HL}^{13} / \text{HL}^{17} \rightarrow \text{HL}^{13} / \text{HL}^{17} + \text{ДМФА} \rightarrow \text{CuL}_2^{13} / \text{CuL}_2^{17} + \text{ДМФА} \rightarrow \text{HL}^{13} / \text{HL}^{17} + \text{CuL}_2^{13} / \text{CuL}_2^{17} + \text{ДМФА}$ та порівняння їх триботехнічних характеристик (I_g , $f_{\text{тр}}$) дозволило встановити утворення в процесі

тертя координаційних сполук $\text{CuL}_2^{13} / \text{CuL}_2^{17}$ трибохімічним методом та констатувати завдяки цьому покращення експлуатаційних характеристик ($I_g, f_{\text{тр}}$) досліджених мастильних композицій.

Вивчено дію координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами $\text{CuL}_2^2 / \text{CuL}_2^3$ на схожість насіння і проростки деяких сільськогосподарських культур (пшениці, кукурудзи, соняшнику, квасолі та салату) та встановлено оптимальну концентрацією, за якої зафіксовані кращі показники рістрегулюючої дії досліджених сполук. Встановлено, що досліджені координаційні сполуки на основі ароматичних і гетероциклічних тіоамідів мають добре виражену рістрегулюючу дію, яка в переважній більшості перевищує еталонний зразок (індоліл-3-оцтову кислоту), та можуть бути рекомендовані для розширених досліджень їх біологічної активності.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі вперше методом прямого синтезу отримано 23 координаційні сполуки купруму(II) на основі заміщених тіоамідів. Досліджено спектральні характеристики синтезованих сполук, методом прямого рентгеноструктурного аналізу на монокристалі встановлено молекулярну будову двох комплексних сполук.

Вперше методом прямого синтезу досліджено систему $\text{Cu}^0 - \text{Thio} - \text{Ox} - \text{Solv}$, що дозволило розробити методики синтезу координаційних сполук заздалегідь заданого складу та будови. Результати дослідження взаємодії металевої міді із заміщеними тіоамідами у апротонних розчинниках дозволили запропонувати йон-радикальну схему хімічних перетворень з отриманням координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ та $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2$.

Результати дослідження трибохімічної системи «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива I-20А – ДМФА – сталь 45» свідчать про можливість утворення в процесі тертя координаційних сполук CuL_2 та покращення протизношувальних і антифрикційних властивостей мастильних композицій на основі оливи I-20А. Вперше встановлено рістрегулюючу активність координаційних сполук CuL_2 щодо деяких сільськогосподарських культур.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені методи прямого синтезу можуть бути використані для подальшого цілеспрямованого синтезу координаційних сполук купруму(II), як з іншими заміщеними тіоамідами (вузол CuN_2S_2), так і з іншими 3d-металами (вузол MN_2S_2). Синтезовані сполуки можуть застосовуватись як добавки до олів і мастил, що покращують їх протизношувальні та антифрикційні властивості, а також як регулятори росту деяких сільськогосподарських рослин. Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету та на кафедрі хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету ім. М. Коцюбинського. Практичне значення отриманих результатів підтверджено 6 патентами України на корисну модель та відповідними актами впровадження.

Ключові слова: прямий синтез, тіоаміди, координаційні сполуки купруму(II), кристалічна будова, протонні і апротонні органічні розчинники, протизношувальні та антифрикційні властивості, рістрегулююча активність.

Список публікацій здобувача

Роботи, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання : монографія / А. П. Ранський, С. В. Бойченко, О. А. Гордієнко, **Н. О. Діденко**, В. А. Волошинець; за заг. ред. А. П. Ранського. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 328 с.

2. Ranskiy A. Direct synthesis of cuprum(II) complex compounds based on thioamide ligands / A. Ranskiy, N. Didenko // Journal Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, № 4. – P. 371–378.

3. Ranskiy A. Synthesis of heterocyclic thioamides and based on them copper(II) coordination compounds / A. Ranskiy, **N. Didenko**, O. Gordienko // Journal Chemistry and Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11, № 1. – P. 11–18.

4. Ранський А. П. Синтез алкіламідів гетарил-2-тіокарбонової 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.

5. 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.

6. 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. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2015. – № 812. – С. 36–42.

Роботи, в яких додатково відображені наукові результати дисертації:

7. Хімія тіоамідів. Повідомлення XIII. Прямий синтез *трис*[2-(N,N-диметил-тіокарбамоїл)бензімідазолято-1]кобальту(III) / [**Н. О. Діденко**, А. П. Ранський, О. В. Штеменко, Л. О. Соколова] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С. 23–26.

8. Механізм вибіркового перенесення з точки зору резонансного потенціалу за Нечасвим [електронний ресурс] / [А. П. Ранський, **Н. О. Діденко**, Т. С. Тітов, І. І. Безвозюк] // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2010. – № 4. – 5 с. Режим доступу до журн. : <https://praci.vntu.edu.ua/index.php/praci/article/view/230/228>.

9. **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.

10. **Діденко Н. О.** Прямий синтез комплексів з нульвалентного Кобальту та органічних сполук / Н. О. Діденко, А. П. Ранський // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2014. – № 2. – С. 11–20.

11. Ранський А. П. Транс-ефект і структурні перетворення в квадратно-площинних тіоамідних комплексах / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, **Н. О. Діденко** // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2015. – № 2. – С. 22–27.

12. Пат. 93606 Україна МПК A01N 37/18, A01P 21/00. Застосування п-толуїдиду тіобензойної кислоти як стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.**, Гордієнко О. А. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404285 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19.

13. Пат. 93609 Україна МПК⁶ A01N 37/18. Біс(N-p-анізидато тіобензойної кислоти)купруму (II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.**, Панченко Т. І. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404294 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19.

14. Пат. 93607 Україна МПК A01N 37/18, C01G 3/00, A01P 21/00. Біс(N-фенілтіопіколінамідато)купруму(II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.** ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404290 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19.

15. Пат. 93611 Україна МПК A01N 37/18, C01G 51/00, A01P 21/00. Біс(N-p-толуїдато тіобензойної кислоти)кобальту(II), сольватованого ізопропіловим спиртом, який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.**, Гордієнко О. А. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404308 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19.

16. Пат. 93612 Україна МПК⁶ A01N 37/18. Біс(бензімідазол-2-N-феніл)карботіоамідато кобальту(II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.** ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404310 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19.

17. Пат. 93605 Україна МПК A01N 37/18, C01G 9/00, A01P 21/00. Біс(N-p-толуїдато тіобензойної кислоти)цинку, який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.**, Гордієнко О. А. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404277 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19.

Роботи, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

18. Координаційні сполуки Со(II) на основі тіоамідних лігандів / А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, **Н. О. Діденко** // Збірник наук. статей [II-й

Всеукраїнський з'їзд екологів], (Вінниця, 23-26 вересня 2009 р.). – Вінниця, 2009. – С. 390–393.

19. Біологічна активність координаційних сполук Co(II)/Co(III) , Cu(II)/Cu(III) з S, N, O-лігандним оточенням / А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, **Н. О. Діденко** // Збірник наук. статей [II-й Всеукраїнський з'їзд екологів], (Вінниця, 23-26 вересня 2009 р.). – Вінниця, 2009. – С. 393–397.

20. Тіоамиды и их комплексные соединения как присадки к смазочным материалам / А. П. Ранский, О. А. Гордиенко, **Н. А. Диденко**, М. В. Евсеева, А. Г. Панасюк // Матеріали III Міжнародн. науково-техн. конф. [«Проблеми хімотології»], (Київ, 20-24 вересня 2010 р.). – Одеса : Астропринт, 2010. – С. 21–22.

21. Координаційні сполуки кобальту (II) з гетероциклічними тіоамідами / А. П. Ранський, **Н. О. Діденко**, М. В. Євсєєва // Тези допов. XVIII Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених в рамках Міжнародного року хімії ООН. (Харків, 27 червня-1 липня 2011 р.). – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, – 2011. – С. 114.

22. Діденко Н. О. Прямий синтез координаційних сполук Купруму(II) та Кобальту(II) на основі тіоамідів / **Н. О. Діденко**, А. П. Ранський // Збірник тез допов. VII Міжнародн. науково-техн. конф. [«Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»], (Львів, 19-24 травня 2014 р.). – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2014. – С.133.

23. Поліфункціональні властивості тіоамідних комплексів у складі індустріальних олів / [**Н. О. Діденко**, А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва] // Матеріали V Міжнародн. науково-техн. конф. [«Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів»], (Київ, 6-10 жовтня 2014 р.). – Київ, 2014. – С. 336–337.

24. **Діденко Н. О.** Комплексоутворення нульвалентних кобальту та купруму з N,N-діетилдитіокарбаматом натрію в диполярних апротонних розчинниках / Н. О. Діденко, О. А. Гордієнко, А. П. Ранський // Тези допов. VII Міжнародн. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімія та сучасні

технології», (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – Т. 1. – С. 97–98.

25. **Діденко Н. О.** Синтез алкіл-, аріламідів гетарил-2-тіокарбонової кислоти та комплексних сполук купруму(II) на їх основі / Н. О. Діденко, О. М. Господарець, О. А. Гордієнко // Збірник тез допов. Дев'ята Українська наукова конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю [«Хімічні проблеми сьогодення»], (Вінниця, 29-30 березня 2016 р.). – Вінниця, 2016. – С. 68.

26. Ранський А. Синтетичні основи отримання додатків до індустриальних олив із вторинної промислової сировини / А. Ранський, Т. Панченко, **Н. Діденко** // Збірник тез допов. VIII Міжнародн. науково-техн. конф. [«Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»], (Львів, 16-21 травня 2016 р.). – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2016. – С. 29.

ABSTRACT

Natalia O. Didenko. Direct synthesis of coordination compounds of Copper(II) with thioamides of various substitution. – Qualifying scientific work printed as manuscript.

The thesis for obtaining Ph.D. of chemical sciences (Doctor of Philosophy) by specialty 02.00.01 «Inorganic chemistry» (102 – Chemistry) – Vinnytsia National Technical University – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2017.

The thesis is dedicated to direct synthesis of coordination compounds of Copper(II) with thioamides of various substitution in protic and aprotic solvents, research of their physicochemical and functional properties. Thoroughly explored the system Cu – Thio – Ox – Solv which allowed to determine the influence of the oxidant, nature of the organic solvent, thioamide ligand and the conditions on the obtaining of coordination compounds of Copper(II) with substituted thioamides. Herewith were investigated:

– thioamide ligands (Thio): N-p-tolylthiobenzamide (HL¹); N-p-anizylthiobenzamide (HL²); N-phenylpyridine-2-carbothioamide (HL³); N-p-tolylpyridine-2-carbothioamide (HL⁴); N-p-anizylpyridine-2-carbothioamide (HL⁵); N-phenylchinoline-2-carbothioamide (HL⁶); N-p-phenethedylbenzimidazole-2-carbothioamide (HL⁷); N-p-phenylbenzimidazole-2-carbothioamide (HL⁸); N-p-tolylbenzimidazole-2-carbothioamide (HL⁹); N-p-anizylbenzimidazole-2-carbothioamide (HL¹⁰); N-p-bromophenylbenzimidazole-2-carbothioamide (HL¹¹); N,N-dimethylbenzimidazole-2-carbothioamide (HL¹²); N-phenylbenzothiazole-2-carbothioamide (HL¹³); N,N-dimethylbenzothiazole-2-carbothioamide (HL¹⁴); morpholidbenzothiazole-2-thiocarboxylic acid (HL¹⁵); N-p-chlorophenylbenzothiazole-2-carbothioamide (HL¹⁶); bromophenylbenzothiazole-2-carbothioamide (HL¹⁷).

– Oxidants (Ox): I₂ in the atmosphere of N₂ and air Oxygen; DMSO in the atmosphere of N₂, air Oxygen in acidic media (HCl, HAcO); chlorinated hydrocarbons (CCl₄, CHCl₃, C₂HCl₅, *t*-C₄H₉Cl);

– organic solvents (Solv): protic (CH₃OH, *i*-C₃H₇OH) and aprotic (C₆H₆, CH₃CN, CH₃COCH₃, C₂H₅OC₂H₅, CH₃COOC₂H₅, C₆H₅N, DMF, DMSO).

Developed methods of the direct synthesis of coordination compounds of Copper(II) with substituted thioamides, synthesized 23 coordination compounds with a yield 33,5–92 %. Composition and structure of the obtained compound were established by elemental analysis, atomic absorption spectroscopy, IR-spectroscopy, counter/traditional synthesis and X-ray crystallography. It was determined that composition and structure of the Copper(II) complexes with substituted thioamides could be changed depending on the nature of the oxidant, thioamide ligand, organic solvent and also their stoichiometric ratio in reaction media.

It was established that in a system $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^{9,10}) - \text{I}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ as in inert media (oxidant I_2) as in the atmosphere of air Oxygen (oxidants $\text{I}_2 + \text{O}_2$) the use of excess of hydroiodic acid provides formation of coordination compounds $[\text{Cu}(\text{HL}^{9,10})\text{I}_2]_2$ with a neutral form of thioamide ligands (HL).

It was shown that the formation and yield of coordination compounds with a general formula $[\text{Cu}(\text{HL}^{3-11})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$, obtained during the exploring of the system $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^{3-11}) - \text{O}_2 - \text{ROH}$, depends on basicity of thioamides and chelate effect.

Established the influence of the basicity of thioamides and chelate effect on yield of final coordination compounds $[\text{Cu}(\text{HL}^{1-3,6,8})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$, which can be explained and summarized by the activity row of thioamide ligands $\text{HL}^6 > \text{HL}^8 > \text{HL}^3 > \text{HL}^1 \approx \text{HL}^2$. In case of aromatic thioamides it is obviously that the combined influence of the basicity of ligands and chelate effect is not enough for the formation of stable fifth-membered complexes with chelate unit CuN_2S_2 . Using X-ray crystallography was explored a dimer composition and spatial structure of the complex $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, which allowed to speak about other complexes with general formula $[\text{Cu}(\text{HL}^{3-11})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$.

During the studying of systems $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^9) - \text{chlorinated hydrocarbon} - \text{Solv}$ and $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^{12}) - \text{CCl}_4 - \text{DMSO}$ were synthesized the coordination compounds $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$, $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot \text{DMSO}$. The structure of the coordination compound $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot \text{DMSO}$ was studied by X-ray crystallography. It was proposed the scheme of the reaction of metallic copper, studied thioamides (HL^9 , HL^{12}), chlorinated hydrocarbons (CCl_4 , CHCl_3 , C_2HCl_5 , $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$) and DMSO according to radical-ionic mechanism which is an absorption of α -associated form of DMSO on copper surface,

formation of β -donor-acceptor electron transport (β -DAET) system and molecular complexes with an electron transition on them from copper on β -DAET system or molecular complex.

In the system $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^3) - \text{O}_2 - \text{Solv}$ (benzene, acetonitrile, acetone, ethyl acetate, diethyl ether, DMF, DMSO, pyridine) was obtained the coordination compound of Copper(II) CuL_2^3 and studied an influence of the nature of organic solvent on its formation and yield. An extreme dependence between yield of coordination compounds CuL_2^3 and donor activity of aprotic solvents (DN_{SbCl_5}) was established. The most significant yield 89,0 % is observed at using of aprotic solvent DMSO which has a high donor value $DN_{\text{SbCl}_5} = 124,73$ kJ/mol. It was shown that the yield of coordination compounds CuL_2^3 in studied conditions of direct synthesis depends on donor value of organic solvents and their selective absorption on copper surface.

Explored the influence of thioamides, their Copper(II) complexes and DMF on anti-wear and friction-reducing properties of lubricating compositions based on industrial oil I-20A in the friction pair «bronze – steel». Tribochemical synthesis of coordination compounds in the friction pair «bronze – steel» was considered as one of the types of the formation of Copper(II) coordination compounds by direct method. The formation of coordination compounds $\text{CuL}_2^{13} / \text{CuL}_2^{17}$ during the introduction of thioamides $\text{HL}^{13} / \text{HL}^{17}$ to tribochemical system was fixed by comparing of tribochemical characteristics (wear I_g , friction coefficient f_{TP}) with similar indexes during direct introducing of earlier synthesized by traditional method of synthesis of same complexes $\text{CuL}_2^{13} / \text{CuL}_2^{17}$. Sequential complication of lubricating compositions based on oil I-20A: $\text{HL}^{13} / \text{HL}^{17} \rightarrow \text{HL}^{13} / \text{HL}^{17} + \text{DMF} \rightarrow \text{CuL}_2^{13} / \text{CuL}_2^{17} + \text{DMF} \rightarrow \text{HL}^{13} / \text{HL}^{17} + \text{CuL}_2^{13} / \text{CuL}_2^{17} + \text{DMF}$ and comparing their tribochemical characteristics (I_g, f_{TP}) allowed to establish the formation of coordination compounds $\text{CuL}_2^{13} / \text{CuL}_2^{17}$ during the friction process using tribochemical method and confirm due to this an improving the performance of lubricating compositions (I_g, f_{TP}) of the studied lubricating compositions.

Explored a plant growing activity of the coordination compounds of Copper(II) with substituted thioamides $\text{CuL}_2^2 / \text{CuL}_2^3$ on seed germination and seedlings of some agriculture plants (wheat, corn, sunflower, bean and salad) and established an optimal concentration with the best values of plant growing activity of studied compounds. It was established that studied coordination compounds based on aromatic and heterocyclic thioamides have significant plant growing activity which in most cases exceeds etalon (indole-3 acetic acid) and can be recommended for an extended research of their biological activity.

Scientific novelty of the obtained results. In the thesis for the first time using the direct synthesis were obtained 23 coordination compounds of Copper(II) based on substituted thioamides. The spectral characteristics of the synthesized compounds were investigated and established the molecular structure of two complexes by the direct X-ray crystallography.

For the first time by the method of direct synthesis was explored the system $\text{Cu}^0 - \text{Thio} - \text{Ox} - \text{Solv}$ which allowed to develop the methods of the synthesis of coordination compounds with predicted composition and structure. The results of the interaction of metallic copper with substituted thioamides in aprotic solvents allowed to propose the radical-ionic scheme of the chemical transformations with an obtaining the coordination compounds $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ and $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2$.

The results of the investigations of tribochemical system «bronze – thioamide/complex – oil I-20A – DMF – steel » indicate the possibility of the formation during the friction process the coordination compounds CuL_2 and improving the anti-wear and friction-reducing properties of lubricating compositions based on oil I-20A. For the first time it was established a plant growing activity of the coordination compounds CuL_2 for some agriculture plants.

Practical value of the obtained results. Developed methods of the direct synthesis can be used for further purposeful synthesis of coordination compounds of Copper(II) as with other substituted thioamides (unit CuN_2S_2), as with other 3d-metals (unit MN_2S_2). Synthesized compounds can be used as additives to oils and lubricants which improve their anti-wear and friction-reducing properties and also as plant growth regulators of some

agriculture plants. The results of the thesis are used in educational process in Department of Chemistry and Chemical Technology in Vinnytsia National Technical University and in Department of Chemistry and Teaching Methodology in M. Kotsubynskiy Vinnytsia National Pedagogical University. The practical value of the obtained results is confirmed by 6 Ukrainian patents and corresponding implementation acts.

Keywords: direct synthesis, thioamides, coordination compounds of Copper(II), crystal structure, protic and aprotic organic solvents, anti-wear and friction-reducing properties, plant growing activity

List of publications

Publications in which are published the major scientific results of the thesis:

1. Composite lubricants based on thioamides and their complex compounds. Synthesis. Research. Applying : monograph / A. P. Ranskiy, S. V. Boychenko, O. A. Gordienko, **N. O. Didenko**, V. A. Voloshynets; ed. by A. P. Ranskiy. – Vinnytsia : VNTU. – 2012. – 328 p.
2. Ranskiy A. Direct synthesis of cuprum(II) complex compounds based on thioamide ligands / A. Ranskiy, N. Didenko // Journal Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, No 4. – P. 371–378.
3. Ranskiy A. Synthesis of heterocyclic thioamides and based on them copper(II) coordination compounds / A. Ranskiy, **N. Didenko**, O. Gordienko // Journal Chemistry and Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11, No 1. – P. 11–18.
4. Ranskiy A. P. Synthesis of hetaryl-2-thiocarboxylic acid alkylamides and based on them copper(II) complexes / A. P. Ranskiy, **N. O. Didenko**, O. A. Gordienko // Ukrainian Chemistry Journal. – 2016. – Vol. 82, No 8. – P. 117–125.
5. Interaction of strong mineral and organic acids with heterocyclic thioamides / A. P. Ranskiy, O. A. Gordienko, **N. O. Didenko**, M. V. Evseeva, T. O. Protsko // Ukrainian Chemistry Journal. – 2014. – Vol. 80, No 9. – P. 61–65.
6. Sulfur-containing complexones as potential antidotes at mercury poisoning / [A. P. Ranskiy, **N. O. Didenko**, O. A. Gordienko, T. N. Avdienko] // Proceedings of Lviv

Polytechnic National University. Chemistry, technology of substances and their application. – Lviv : Lviv Polytechnic National University, 2015. – No 812, P. 36–42.

Publications in which are additionally illustrated the scientific results of the thesis:

7. Chemistry of thioamides. Report XIII. Direct synthesis of threse[2-(N,N-dimethylthioacarbamoyl)benzamidazole-1]cobalt(III) / [N. O. Didenko, A. P. Ransky, O. V. Shtemenko, L. O. Sokolova] // The Issues of Chemistry and Chemical Technology. – 2012. – No 3. – P. 23–26.

8. Selective transfer mechanism in terms of resonance potential according to Nechaev / [A. P. Ranskiy, N. O. Didenko, T. S. Titov, I. I. Bezvoziuk] // Scientific Works of Vinnytsia National Technical University. – 2010. – No 4. – 5 p. Available from: <https://works.vntu.edu.ua/index.php/works/article/view/243/449>

9. **Didenko N. O.** Synthesis, structure and biological activity of complexes of cobalt (II), (III) / N. O. Didenko, A. P. Ranskiy // Visnyk of Vinnytsia Politechnical Institute. – 2012. – No 3. – P. 182–188.

10. **Didenko N. O.** Direct synthesis of complexes from zerovalent cobalt and organic compounds / N. O. Didenko, A. P. Ranskiy // Visnyk of Vinnytsia Politechnical Institute. – 2014. – No 2. – P. 11–20.

11. Ranskiy A. P. Trans-effect and structural changes in square planar thioamide complexes / A. P. Ranskiy, O. A. Gordienko, N. O. Didenko // Visnyk of Vinnytsia Politechnical Institute. – 2015. – No 2. – P. 22–27.

12. Pat. 93606 UA IPC 37/18, A01P 21/00. Use of p-toluidide thiobenzoic acid as a crops growth stimulator / Ranskyi A. P., **Didenko N. O.**, Gordienko O. A. – № u201404285 ; fill. 22.04.14 ; publ. 10.10.14, Bull. № 19.

13. Pat. 93609 UA IPC A01N 37/18. Bis(N-p-anizidato thiobenzoic acid)copper(II) which has crops growth stimulation properties / Ranskyi A. P., **Didenko N. O.**, Panchenko T. I. – № u201404294 ; fill. 22.04.14 ; publ. 10.10.14, Bull. № 19.

14. Pat. 93607 UA IPC A01N 37/18. Bis(N-feniltiopikolinamidato)copper(II) having crops growth stimulation properties / Ranskyi A. P., **Didenko N. O.** – № u201404290 ; fill. 22.04.14 ; publ. 10.10.14, Bull. № 19.

15. Pat. 93611 UA IPC A01N 37/18, C01G 51/00, A01P 21/00. Bis(N-p-toluidato thiobenzoic acid)cobalt(II), solvated with isopropyl alcohol, which has crops growth stimulating properties / Ranskyi A. P., **Didenko N. O.**, Gordienko O. A. – № u201404308 ; fill. 22.04.14 ; publ. 10.10.14, Bull. № 19.

16. Pat. 93612 UA IPC A01N 37/18. Bis(benzimidazol-2-N-phenyl)karbotioamidato cobalt(II), which has crops growth stimulating properties / Ranskyi A. P., **Didenko N. O.** – № u201404310 ; fill. 22.04.14 ; publ. 10.10.14, Bull. № 19.

17. Pat. 93605 UA IPC A01N 37/18, C01G 9/00, A01P 21/00. Bis(N-p-toluidato thiobenzoic acid)zinc having properties of crops growth stimulation / Ranskyi A. P., **Didenko N. O.**, Gordienko O. A. – № u201404277 ; fill. 22.04.14 ; publ. 10.10.14, Bull. № 19.

Publications which certify the approbation of the scientific results of the thesis:

18. Coordination compounds of Co(II) based on thioamide ligands / A. P. Ranskiy, M. V. Evseeva, **N. O. Didenko** // Collection of scientific articles [II All-Ukrainian Congress of Ecologists with International Participation], (Vinnytsia, Sept. 23-26, 2009). – Vinnytsia, 2009. – pp. 390–393.

19. Biological activity of the coordination compounds of Co(II)/Co(III), Cu(II)/Cu(III) with S, N, O-ligand surrounding / A. P. Ranskiy, M. V. Evseeva, **N. O. Didenko** // Collection of scientific articles [II All-Ukrainian Congress of Ecologists with International Participation], (Vinnytsia, Sept. 23-26, 2009). – Vinnytsia, 2009. – pp. 393–397.

20. Thioamides and their complex compounds as additives in lubricants / A. P. Ranskiy, O. A. Gordienko, **N. O. Didenko**, M. V. Evseeva, A. G. Panasyuk // Materials of the III International Conference of Science and Technology [«Problems of Chemmotology»], (Kyiv, Sept. 20-24, 2010). – Odesa : Astroprynt, 2010. – pp. 21–22.

21. Coordination compounds of Cobalt(II) with heterocyclic thioamides / A. P. Ranskiy, **N. O. Didenko**, M. V. Evseeva // Book of abstracts of XVIII Ukrainian Conference of Inorganic Chemistry with International Participation under the International Year of Chemistry UN. (Kharkiv, June 27-July 01, 2011). – Kharkiv : V. N. Karazin Kharkiv National University, 2011. – p. 114.

22. **Didenko N. O.** Direct synthesis of the coordination compounds of Copper(II) and Cobalt(II) based on thioamides / **N. O. Didenko**, A. P. Ranskiy // Book of abstracts of the VII International scientific-technical conference [«Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry»], (Lviv, May 19-24, 2014). – Lviv : Lviv Polytechnic National University, 2014. – p. 133.

23. Multifunctional properties of thioamide complexes in industrial oils / [**N. O. Didenko**, A. P. Ranskiy, O. A. Gordienko, M. V. Evseeva] // Materials of the V International Conference of Science and Technology [«Problems of Chemmotology. Theory and Practice of Rational Use of Traditional and Alternative Fuel and Lubricants»], (Kyiv, Oct. 6-10, 2014). – Kyiv, 2014. – pp. 336–337.

24. **Didenko N. O.** Complexation of zero-valent Cobalt and Coppe with Sodium N,N-diethyldithiocarbamate in dipolar aprotic solvents / **N. O. Didenko**, O. A. Gordienko, A. P. Ranskiy // Book of abstracts of VIII International Scientific Technological Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists [Chemistry and Modern Technologies], (Dnipropetrovsk, Apr. 27-29, 2015). – Dnipropetrovsk, 2015. – Vol. 1. – pp. 97–98.

25. **Didenko N. O.** Synthesis of alkyl-, arylamides of hetaryl-2-thiocarboxylic acid and complex compounds of Copper(II) based on them / **N. O. Didenko**, O. M. Gospodarets, O. A. Gordienko // Collection of abstracts of the Ninth Ukrainian Scientific conference of of Students, Postgraduates and Young Scientists with International Participation [«Chemical Problems of the Present»], (Vinnytsia, Mar. 29-30, 2016). – Vinnytsia, 2016. – p. 68.

26. Ranskiy A. Synthetic bases of the obtaining additives to industrial oils from secondary industrial raw / A. Ranskiy, T. Panchenko, **N. Didenko** // Book of abstracts of the VIII International scientific-technical conference [«Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry»], (Lviv, May 16-21, 2016). – Lviv : Lviv Polytechnic National University, 2016. – p. 29.

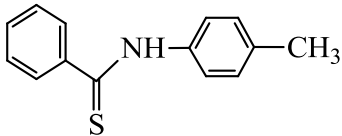
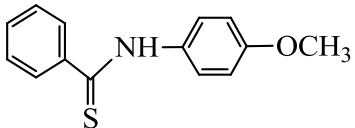
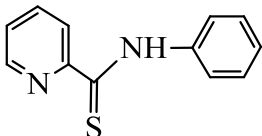
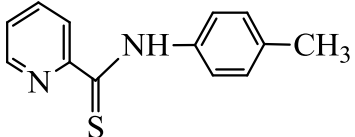
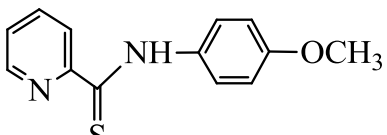
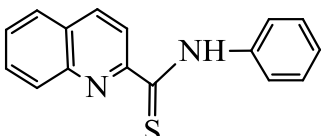
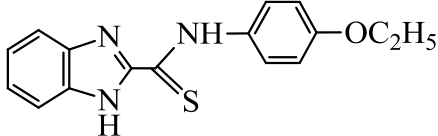
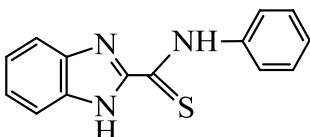
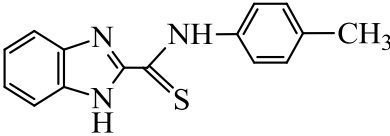
ЗМІСТ

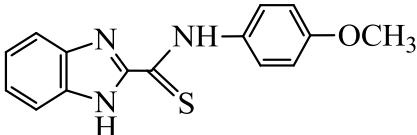
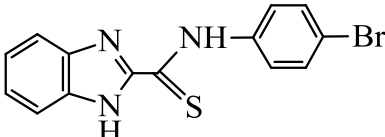
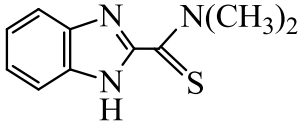
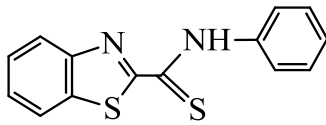
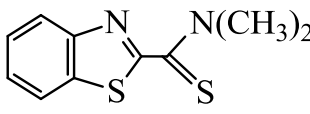
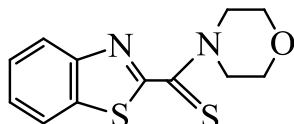
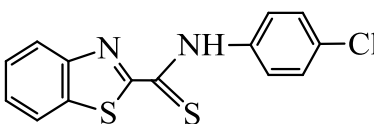
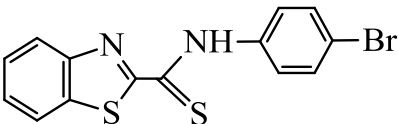
| | |
|--|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ..... | 5 |
| ВСТУП | 8 |
| РОЗДІЛ 1 ПРЯМИЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) З ОРГАНІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ ТА РОЗЧИННИКАМИ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)..... | 14 |
| 1.1. Окиснення металеві міді системами, що містять O-, N-вмісні органічні ліганди..... | 14 |
| 1.2. Окиснення металеві міді галогенами та галогеноводнями..... | 18 |
| 1.3. Окиснення металеві міді системами, що містять хлорвмісні вуглеводні та апротонні розчинники..... | 20 |
| 1.4. Органічні розчинники в реакціях прямого синтезу координаційних сполук купруму(II)..... | 24 |
| 1.5. Трибохімічний синтез координаційних сполук купруму(II) з органічними лігандами..... | 32 |
| 1.6. Висновки та обґрунтування задач наукових досліджень..... | 33 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 34 |
| РОЗДІЛ 2 СИНТЕЗ СПОЛУК І МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ..... | 40 |
| 2.1. Фізико-хімічні характеристики вихідних реагентів..... | 40 |
| 2.2. Методи дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих сполук.. | 41 |
| 2.3. Синтез заміщених тіоамідів..... | 44 |
| 2.4. Методики синтезу координаційних сполук купруму(II) на основі заміщених тіоамідів..... | 47 |
| 2.4.1. Прямий синтез координаційних сполук..... | 47 |
| 2.4.2. Традиційний синтез координаційних сполук..... | 51 |
| 2.5. Методики дослідження функціональних властивостей синтезованих сполук..... | 53 |
| 2.5.1. Методика дослідження протизношувальних і антифрикційних властивостей в трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45»..... | 53 |

| | |
|--|-----|
| 2.5.2. Методики дослідження рістрегулюючої активності синтезованих сполук..... | 55 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 57 |
| РОЗДІЛ 3 СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ..... | 59 |
| 3.1. Вплив природи окисника на утворення комплексів купруму(II) в системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio} - \text{Ox} - \text{Solv}$ | 59 |
| 3.1.1. Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^{9,10}) - \text{I}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ | 59 |
| 3.1.2. Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^{3-11}) - \text{O}_2 - \text{RON}$ | 64 |
| 3.1.3. Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^9) - \text{хлорвмісний вуглеводень} - \text{Solv}$ | 75 |
| 3.1.4. Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^{12}) - \text{CCl}_4 - \text{ДМСО}$ | 82 |
| 3.2. Вплив природи органічного розчинника на утворення комплексів купруму(II) в системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^3) - \text{O}_2 - \text{Solv}$ | 86 |
| 3.3. Вплив природи тіоамідного ліганду на утворення комплексів купруму(II) в умовах прямого синтезу..... | 94 |
| 3.4. Висновки..... | 97 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 101 |
| РОЗДІЛ 4 ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ..... | 107 |
| 4.1. Прямий синтез координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами у трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – сталь 45»..... | 107 |
| 4.1.1. Дослідження трибохімічної системи «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – сталь 45»..... | 108 |
| 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»..... | 112 |
| 4.2. Координаційні сполуки купруму(II) на основі заміщених тіоамідів як стимулятори росту рослин..... | 117 |

| | |
|--|-----|
| | 4 |
| 4.3. Висновки..... | 127 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 129 |
| ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ..... | 137 |
| Додаток А Список публікацій за темою дисертації..... | 139 |
| Додаток Б Синтез координаційних сполук металів з тіоамідами..... | 145 |
| Додаток В ІЧ-спектри деяких координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами..... | 157 |
| Додаток Г Розширені дані рентгеноструктурного аналізу координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ та $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ | 165 |
| Додаток Д Спектри ^1H ЯМР деяких тіоамідів..... | 169 |
| Додаток Ж Фізико-хімічні властивості гетероциклічних тіоамідів..... | 174 |
| Додаток З Акти впровадження результатів дисертаційних досліджень..... | 176 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

| 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-фенетиділбензімідазол-2-карботіоамід |
| HL ⁸ |  | N-фенілбензімідазол-2-карботіоамід |
| HL ⁹ |  | N-p-толілбензімідазол-2-карботіоамід |

| | | |
|------------------|---|---|
| HL ¹⁰ |  | N-p-аназілбензімідазол-2-карботіоамід |
| HL ¹¹ |  | N-p-бромфенілбензімідазол-2-карботіоамід |
| HL ¹² |  | N,N-диметилбензімідазол-2-карботіоамід |
| HL ¹³ |  | N-фенілбензтіазол-2-карботіоамід |
| HL ¹⁴ |  | N,N-диметилбензтіазол-2-карботіоамід |
| HL ¹⁵ |  | морфолід-бензтіазол-2-тіокарбової кислоти |
| HL ¹⁶ |  | N-p-хлорфенілбензтіазол-2-карботіоамід |
| HL ¹⁷ |  | N-p-бромфенілбензтіазол-2-карботіоамід |

| | |
|---------------------|--|
| Thio | тіоаміди різного заміщення |
| Ox | окисник |
| Solv | органічний розчинник |
| XB | хлорвмісний вуглеводень |
| DMFA | диметилформахід |
| DMSO | диметилсульфоксид |
| AN | ацетонітрил |
| DMGH | диметилгліоксид |
| TXM | тетрахлорметан |
| Pu | піридин |
| PuO | піридин-N-оксид |
| HOAc | оцтова кислота |
| IOK-3 | індоліл-3-оцтова кислота |
| KПЗ | 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 |

ВСТУП

Актуальність роботи. Ароматичні та гетероциклічні тіоаміди є бідентатними N-, S-вмісними органічними лігандами, що легко вступають у 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 їх оксидів має низку переваг у порівнянні з традиційними: одностадійність, безвідходність та можливість одержання координаційних сполук, що не утворюються за звичайних умов традиційного синтезу. Згідно з цими посиланнями прямий синтез являє собою перспективний, альтернативний традиційному метод синтезу координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення. Проте 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) з тіоамідами різного заміщення в органічних розчинниках різної природи розширює синтетичні можливості отримання координаційних сполук цього класу та є актуальними як в теоретичному, так і практичному відношенні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного

технічного університету відповідно до державної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки України «Розробка наукових основ комплексоутворення 3d- та 4f-металів з N-, O-, S-вмісними органічними лігандами в водно-органічних та органічних розчинниках» (2015–2020 роки, № держ. реєстрації 0114U004691) та науково-дослідної роботи між ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет (м. Дніпро) і Вінницьким національним технічним університетом «Розробка методів і технологій отримання нових речовин та матеріалів малотоннажного хімічного виробництва з використанням вторинної сировини» (2015 рік, № 11/3 від 12.03.2015 року).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – пряий синтез координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами, встановлення їх будови та функціональних властивостей.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі задачі наукового дослідження:

- розробити методики прямого синтезу координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами;
- у системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio} - \text{Ox} - \text{Solv}$ вивчити вплив окисника (Ox), природи розчинника (Solv), тіоаміду (Thio) та їх стехіометричних співвідношень у реакційній масі на склад і будову комплексів купруму(II) із заміщеними тіоамідами;
- у трихемічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – сталь 45» встановити утворення координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами та їх протизношувальні і антифрикційні властивості;
- визначити рїстрегулюючу активність синтезованих координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами для деяких рослин сільського господарства.

Об'єкт дослідження: утворення координаційних сполук 3d-металів в умовах прямого синтезу за участю O-, N-, S-вмісних органічних лігандів та органічних розчинників різної природи.

Предмет дослідження: координаційні сполуки купруму(II) з тіоамідами різного заміщення; пряий синтез у протонних і апротонних органічних розчинниках; фізико-хімічні та функціональні властивості отриманих сполук.

Методи дослідження. Вміст купруму(II) в складі синтезованих координаційних сполук визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії на спектрометрі С-115 ПКРС і методом комплексонометричного титрування, сульфур – методом Шенігера, а нітроген – методом К'ельдаля. Будову синтезованих координаційних сполук досліджували методами ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр Specord IR-75) та ІЧ-спектроскопії дифузного відбиття (ІЧ-фур'є спектрометр Nicolet iS10), а також традиційним/ зустрічним синтезом та рентгеноструктурним аналізом (РСА). Склад і будову тіоамідів різного заміщення визначали елементним аналізом, ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопією. Визначення диметилсульфіду в реакційній масі проводили методом газорідинної хроматографії на хроматографі Chrom-5. Дослідження трибохімічних систем в умовах прямого синтезу та мастильних композицій проводили на машині тертя СМЦ-2.

Наукова новизна отриманих результатів. Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі вперше методом прямого синтезу отримано 23 координаційні сполуки купруму(II) на основі заміщених тіоамідів. Досліджено спектральні характеристики синтезованих сполук, методом прямого рентгеноструктурного аналізу на монокристалі встановлено молекулярну будову двох комплексних сполук.

Вперше методом прямого синтезу досліджено систему $\text{Cu}^0 - \text{Thio} - \text{Ox} - \text{Solv}$, що дозволило розробити методики синтезу координаційних сполук заздалегідь заданого складу та будови. Результати дослідження взаємодії металеві міді із заміщеними тіоамідами у апротонних розчинниках дозволили запропонувати йон-радикальну схему хімічних перетворень з отриманням координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ та $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2$.

Результати дослідження трибохімічної системи «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – ДМФА – сталь 45» свідчать про можливість утворення в процесі тертя координаційних сполук CuL_2 та покращення протизношувальних і антифрикційних властивостей мастильних композицій на основі оливи І-20А. Вперше встановлено рістрегулюючу активність координаційних сполук CuL_2 щодо деяких сільськогосподарських культур.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені методи прямого синтезу можуть бути використані для подальшого цілеспрямованого синтезу координаційних сполук купруму(II), як з іншими заміщеними тіоамідами (вузол CuN_2S_2), так і з іншими 3d-металами (вузол MN_2S_2). Синтезовані сполуки можуть застосовуватись як добавки до олів і мастил, що покращують їхні протизношувальні та антифрикційні властивості, а також як регулятори росту деяких сільськогосподарських рослин. Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету та на кафедрі хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету ім. М. Коцюбинського. Практичне значення отриманих результатів підтверджено 6 патентами України на корисну модель та відповідними актами впровадження.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі та систематизації літературних джерел за темою досліджень, плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних та апробації отриманих наукових результатів роботи на наукових конференціях. Постановка мети і визначення завдань досліджень, а також аналіз отриманих результатів, підготовка публікацій, обговорення висновків дисертаційної роботи здійснено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. А. П. Ранським.

Елементний аналіз синтезованих сполук проведено у Вінницькому національному технічному університеті за сприянням к.т.н., доц. Гордієнко О. А. Визначення купруму методом атомно-абсорбційної спектроскопії проводили на базі Вінницької обласної екологічної інспекції спільно з головним спеціалістом Суровцевою О. В. Дослідження ІЧ-спектрів синтезованих сполук проведено в Інституті геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України, м. Дніпро (к.б.н., с.н.с. О. К. Балалаєв). Рентгеноструктурні дослідження проведено у НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків (д.х.н. О. В. Шишкін). Спектральні дослідження ^1H ЯМР синтезованих тіоамідів проведено в Інституті органічної хімії НАН України, м. Київ (к.х.н. В. В. Пироженко). Хроматографічне визначення диметилсульфіду проведено в ДП «Дніпропетровський державний науково-

технічний центр стандартизації, метрології та сертифікації», м. Дніпро (пров. співроб. О. В. Сандомирський). Рістрегулюючу активність синтезованих сполук досліджували у ДУ «Науково-дослідний технологічний інститут гербіцидів і регуляторів росту рослин» АН РБ, м. Уфа (д.х.н., проф. Р. Б. Валітов). Триботехнічні дослідження отриманих мастильних композицій проводили у ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро (к.т.н., доц. В. І. Ситар). Результати роботи [1] використано у дисертації: Гордієнко О. А. Технології переробки хлорвмісних пестицидних препаратів з одержанням присадок до оливо : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / Гордієнко Ольга Анатоліївна – Вінниця, 2013. – 201 с. Результати роботи [8] використано у дисертації: Тітов Т. С. Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції : дис. ... канд. хім. наук : 21.06.01 / Тітов Тарас Сергійович. – Вінниця, 2016. –188 с.

Апробація роботи. Результати досліджень, викладені у дисертації, були представлені у вигляді доповідей на XVIII Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (м. Харків, 2011 р.), на VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.), на Міжнародній науково-практичній конференції «II Всеукраїнський з'їзд екологів» (м. Вінниця, 2009 р.), на III Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хіммотології» (м. Київ, 2010 р.), на V Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (м. Київ, 2014 р.), на VII та VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2014 р., 2016 р.), на IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Вінниця, ДонНУ, 2016 р.) та на щорічній регіональній науково-технічній конференції професорсько-викладацького складу, співробітників та студентів Вінницького національного технічного університету з участю працівників

науково-дослідних організацій та інженерно-технічних працівників підприємств м. Вінниці та області. (м. Вінниця, 2010–2016 р.р.).

Публікації. Основні результати роботи опубліковані в 26 наукових працях. З них: 1 монографія в співавторстві, 6 статей у фахових журналах, у тому числі 2 статті у вітчизняному періодичному виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus; 4 статті в інших виданнях України; 6 патентів України на корисну модель, 9 тез доповідей на наукових конференціях.

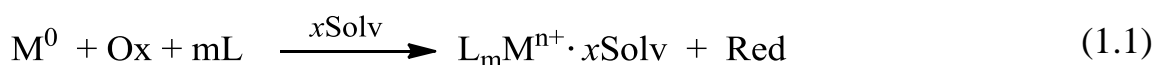
Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із анотації, переліку умовних скорочень, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (171 найменування) та додатків. Зміст основної частини викладений на 103 сторінках друкованого тексту, містить 27 таблиць та 16 рисунків. Загальний обсяг дисертації становить 196 сторінок.

РОЗДІЛ 1

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

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

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



де M^0 – 3d-метал;

O_x – окисник;

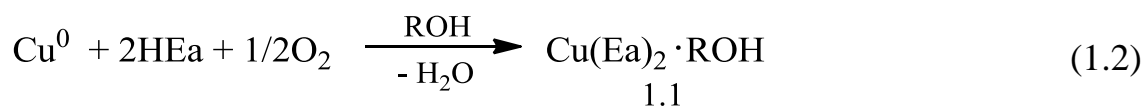
Red – відновлена форма окисника;

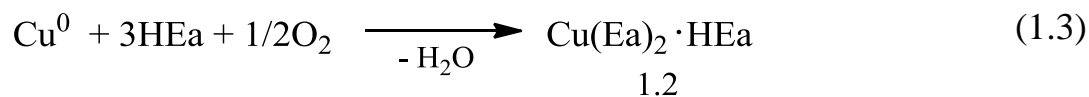
L – органічний ліганд;

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 їх 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 O-, 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: CH₃OH, C₂H₅OH

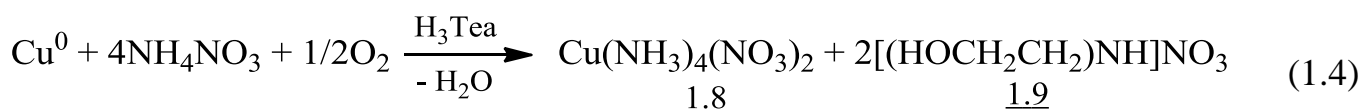
Дослідження інших окислювальних систем, до складу яких входили моноетаноламін (HEa), диетаноламін (H₂Dea), триетаноламін (H₃Tea), 2-метил-аміноетанол (HMe₂Ea), а також склад кінцевих координаційних сполук купруму(II), наведено в табл. 1.1. Реакції окиснення металеві міді киснем повітря в присутності O-, N-вмісних органічних лігандів (табл. 1.1) проходять з утворенням змішанолігандних комплексів 1.3–1.7 з обов'язковою участю неорганічного аніону (X⁻), депротонованого ліганду (Ea⁻, Me₂Ea⁻, HDea⁻, H₂Tea⁻) 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 ₄ X – HEa; X ⁻ = Cl, Br, I, NO ₃ , AcO, SCN | Cu(Ea)X(HEa) _n , (n = 1, 2), <u>1.3</u> |
| Cu ⁰ – NH ₄ X – HMe ₂ Ea – H ₂ O; X ⁻ = Cl, Br, SCN | Cu(Me ₂ Ea)X, <u>1.4</u> |
| Cu ⁰ – NH ₄ X – HMe ₂ Ea – H ₂ O; X ⁻ = NO ₃ , AcO | Cu(HMe ₂ Ea)X ₂ , <u>1.5</u> |
| Cu ⁰ – NH ₄ X – H ₂ Dea – H ₂ O; X ⁻ = Cl, Br, I, NO ₃ | Cu(HDea)X(NH ₃) · H ₂ O, <u>1.6</u> |
| Cu ⁰ – NH ₄ X – H ₃ Tea – Solv; X ⁻ = Cl, Br; Solv = CH ₃ OH, ДМФА | Cu(H ₂ Tea)X(NH ₃), <u>1.7</u> |

У випадку неможливості протонування, як стверджують автори, триетаноламін (H₃Tea) нейтралізує нітратну кислоту, що утворюється при комплексоутворенні за схемою:

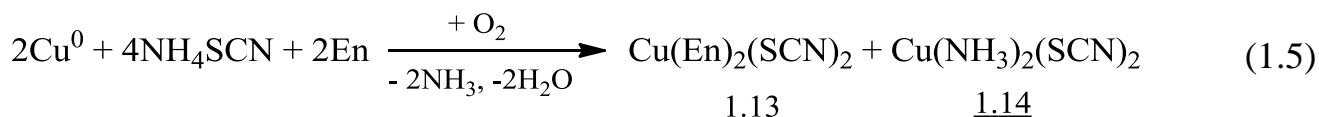


Основні типи координаційних сполук купруму(II) з етилендіаміном Cu(En)_nX, Cu(En)₂X₂ · mSolv [8], Cu(En)₃(SCN)₂ · NaSCN [9], що були отримані окисненням металеві міді киснем повітря в неводних розчинах, наведено в табл. 1.2.

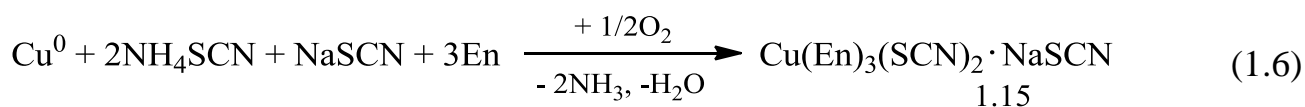
Склад координаційних сполук купруму(II) з етилендіаміном, отриманих методом прямого синтезу [8, 9]

| Вихідна система | Координаційна сполука |
|--|---|
| $\text{Cu}^0 - \text{NH}_4\text{X} - \text{En} - \text{Solv}$ $\text{X}^- = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{AcO}, \text{SCN}$ $\text{Solv} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{AN}, \text{ДМФА}, \text{ДМСО}$ | $\text{Cu}(\text{En})_n\text{X}_2, n = 1, 2, 3$ <u>1.10</u> |
| $\text{Cu}^0 - \text{NH}_4\text{X} - \text{En} - \text{Solv}$ $\text{X}^- = \text{Cl}, \text{I}; \text{Solv} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{ДМФА}, \text{ДМСО}$ | $\text{Cu}(\text{En})_2\text{X}_2 \cdot m\text{Solv}, m = 0,33, 1,0$ <u>1.11</u> |
| $\text{Cu}^0 - 2\text{NH}_4\text{SCN} - \text{NaSCN} - 3\text{En} - \text{Solv}$ $\text{Solv} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{AN}$ | $\text{Cu}(\text{En})_3(\text{SCN})_2 \cdot \text{NaSCN}$ <u>1.12</u> |

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

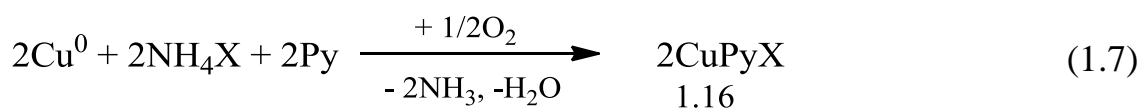


Якщо в реакційній масі є надлишок суміші солей тіоціанатів натрію та амонію, утворюються комплекси 1.15:

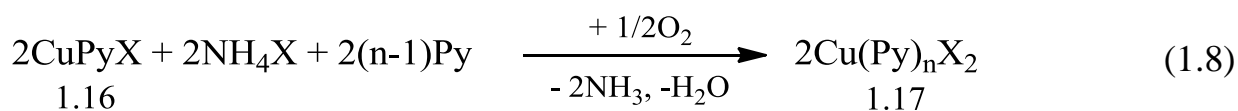


Такі ж подвійні солі 1.15 утворюються і при заміні тіоціанату амонію на тіоціанат натрію. Реакцію проводили в метиловому спирті.

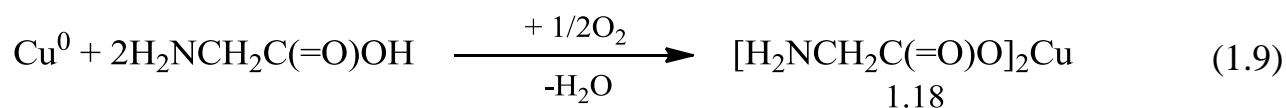
В роботі [5] досліджена реакція окиснення металевої міді киснем повітря в піридиновому розчині солей амонію за схемою:



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

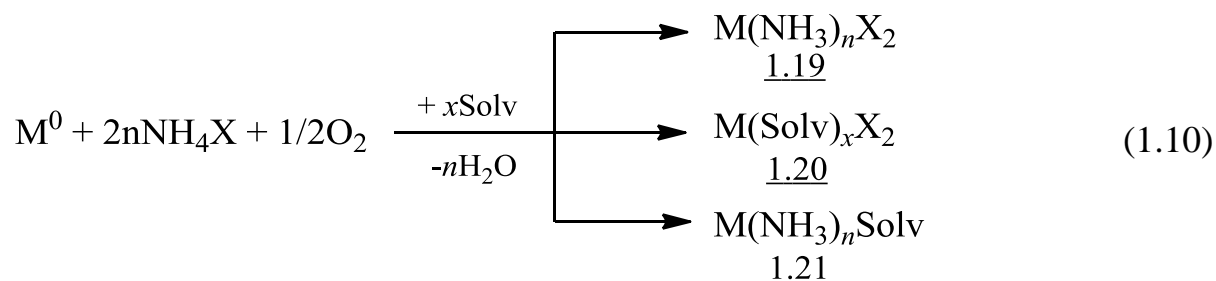


У роботах [6, 10] описане ефективно комплексотворення купруму з гліцином в апротонних розчинниках (ДМФА, ДМСО, АН) та суттєвий вплив на цей процес рН середовища. Крім цього, відмічається, що активні молекули розчинника (S) та окисника (A) утворюють молекулярні комплекси $[\text{S}^{\delta+} \cdot \text{A}^{\delta-}]$, 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 подана 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), належать 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 комплексотворення (NH_3 , X^-), а і як генератори катіонів гідрогену ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$) для зв'язування аніона оксигену за загальною схемою



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

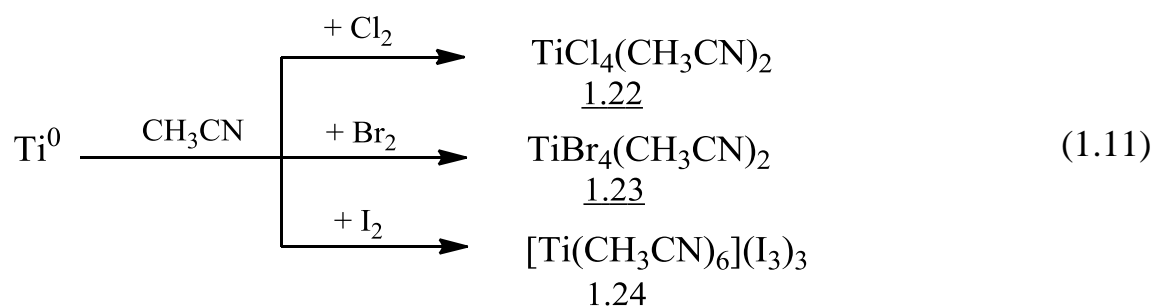
$\text{Solv} = \text{ROH, ДМФА, ДМСО, АН}$

У цьому контексті необхідно відмітити вагомий внесок у 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. Кокозея В. М.

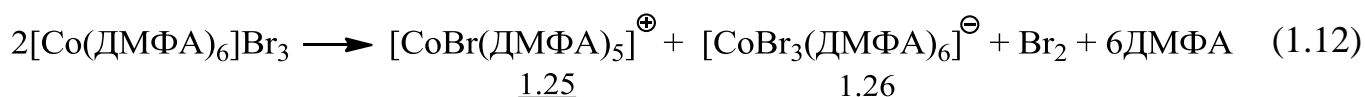
Склад та будова координаційних сполук, отриманих методом прямого синтезу, визначається природою металу, органічного O-, N-вмісного ліганду, розчинника та співвідношення цих реагентів у реакційній масі. Однак нами не знайдено використання ароматичних та гетероциклічних тіоамідів при отриманні координаційних 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 Cl₂, Br₂, I₂ в середовищі електродонорних розчинників (АН, ДМФА, ДМСО) [11]. Останні, як правило, були активними лігандами та входили до складу комплексних сполук, що при цьому утворювались. Так, при розчиненні металевого Ti були використані всі названі вище галогени в середовищі ацетонітрилу [11]:

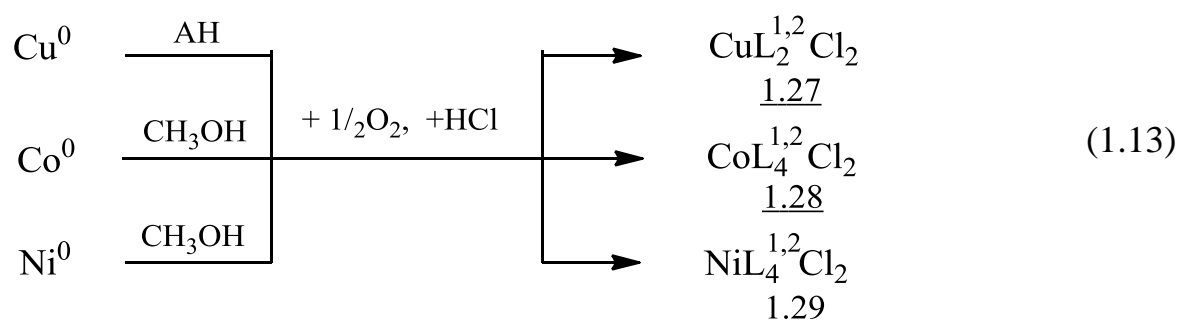


Проте недоліком таких окисних систем було те, що комплекси, які при цьому утворювалися, були термодинамічно нестійкими. Виняток складала координаційні сполуки кобальту і ванадію в розчині ДМФА: останній при окисненні утворював стійкі сполуки катіонного типу [VO(ДМФА)₅]²⁺, а комплекси кобальту диспропорціонували за схемою [11]:



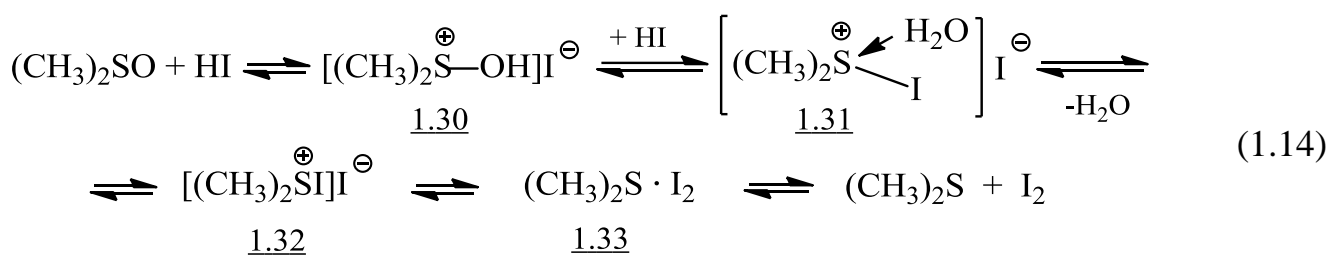
При взаємодії металевого кобальту, диметилгліоксиму (ДМГН), ацетону і галогену (I_2) протягом 4 годин і при температурі $40\text{ }^\circ\text{C}$ утворюється комплекс $H[CoI_2(ДМГ)_3]$ [12]. Відмічається, що кисень повітря суттєво прискорює розчинення металевого кобальту та утворення комплексу. Крім того, в низці робіт [13, 14] знайдено практичне використання дослідженого процесу окиснення металічних цирконію, молібдену і вольфраму хлором в органічних розчинниках (ДМФА), що 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 їх використання та складнощі в роботі (особливо з газоподібним Cl_2), їх 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: $Cu^0 - HCl - AH$, $Co^0 - HCl - CH_3OH$, $Ni^0 - HCl - CH_3OH$ [15]; $Ag^0 - HBr - ДМСО$ [15–17]; $Au^0 - ДМСО - RX$ ($R = H, Bu$; $X = Cl, Br$) [18].

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

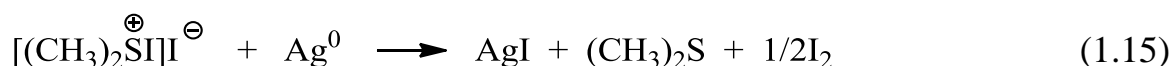


Вихід сполук 1.27–1.29 склав 70–88 % мас.

У роботі [15] окиснення металевого срібла в донорно-акцепторній системі ДМСО – НХ ($X = Br, I$) приводить до утворення галогенідів срібла AgX та триметилсульфонієвих солей $[(CH_3)_3S]Ag_2X_3$ та $[(CH_3)_3S]AgBr_2$. Утворення галогенідів аргентуму автори пояснюють тим, що ДМСО взаємодіє з HI за схемою [20]:



Реакція, очевидно, проходить 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 – HI. При введенні срібла в систему ДМСО – HI відновником виступає метал:



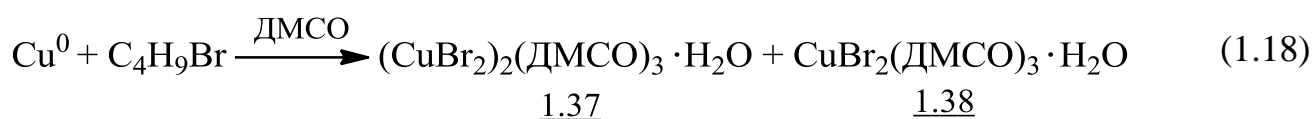
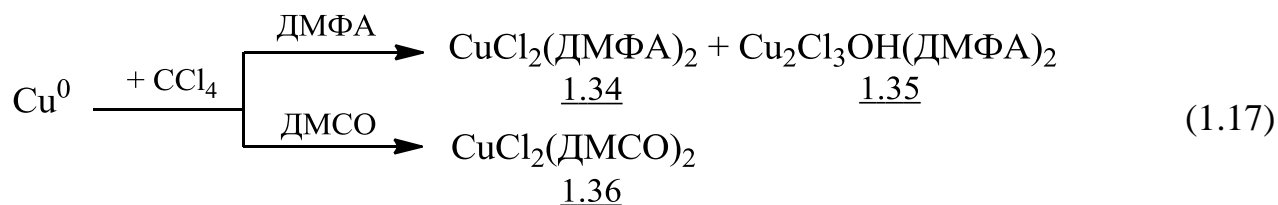
Просумувавши рівняння (1.14) та (1.15), отримаємо загальне рівняння окиснення срібла:



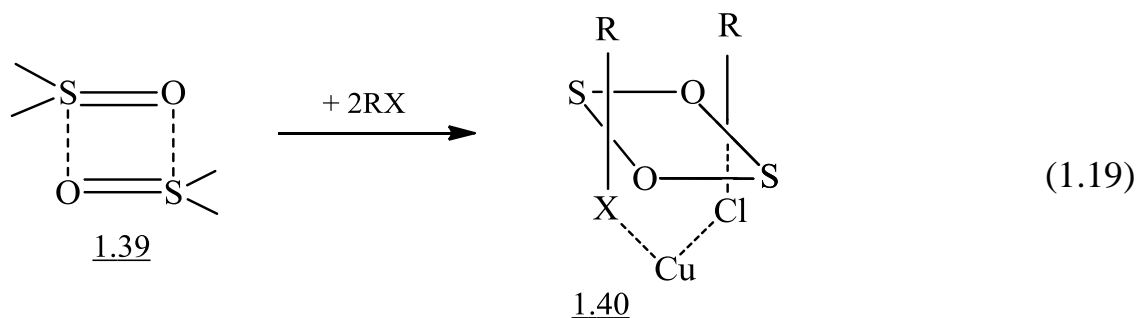
1.3. Окиснення металевої міді системами, що містять хлорвмісні вуглеводні та апротонні розчинники

Раніше М. Л. Хідекелем зі співробітниками було 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, диметилглюксиму, 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 залежно 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 у середовищі апротонних розчинників ДМФА і ДМСО за схемами:



Встановлено, що якщо молекула галогенвмісного вуглеводня 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 електронотранспортних систем (β -ДАЕТ) 1.40:



У β -ДАЕТ системі здійснюється взаємодія σ -зв'язку R-X з π -зв'язком S=O , що полегшує перенесення електронів з металу на β -ДАЕТ систему та синхронне утворення зв'язку X-Cu-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 | |
|--|---------------------|-----------------|--|----------------------|
| | $t, ^\circ\text{C}$ | τ , год/хв | формула | колір |
| $\text{Cu}^0 - \alpha, \alpha' - \text{dipy} - \text{CCl}_4 - \text{ДМСО}$ | 50 | –/4 | $\text{Cu}(\alpha, \alpha' - \text{dipy})\text{Cl}_2$, <u>1.41</u> | зелений |
| $\text{Cu}^0 - \text{ДМГН} - \text{CCl}_4 - \text{ДМФА}$ | 40 | –/30 | $\text{CuCl}_2(\text{ДМГН})\text{ДМФА}$ <u>1.42</u> | зелений |
| $\text{Cu}^0 - \text{ДМГН} - \text{CCl}_4 - \text{ДМСО} -$ ацетон | 50 | –/40 | $[\text{CuCl}_2(\text{ДМГН})_2]_2\text{ДМСО}$ <u>1.43</u> | зелений |
| $\text{Cu}^0 - \text{ДМГН} - \text{CCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 50 | 3/– | $\text{CuCl}_2(\text{ДМГН})$ <u>1.44</u> | зелений |
| $\text{Cu}^0 - \text{ДМГН} - \text{CH}_3\text{OH}$ | 40 | 5/– | $\text{Cu}(\text{ДМГ})_2$ <u>1.45</u> | темно- фіолетовий |
| $\text{Cu}^0 - \alpha, \alpha' - \text{dipy} - \text{асасН}$ | 50 | 5/– | $\text{Cu}(\text{асас})_2$ <u>1.46</u> | синій |
| $\text{Cu}^0 - \text{ЦОД} - \text{CCl}_4 - \text{ДМФА}$ | 40 | 1/– | $[\text{Cu}(\text{ЦОД})\text{Cl}]_2$ <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 ($\text{Cu}^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$) 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.

У роботі [24] була досліджена система піридин-N-оксид (PyO) – RX (RX = CCl_4 , CHCl_3 , CHBr_3 , CH_3I), 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.

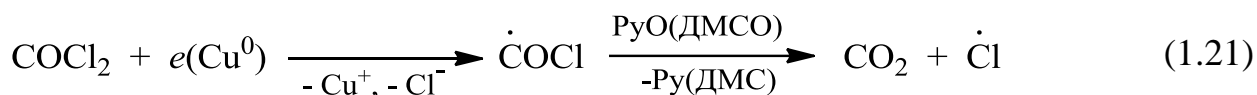
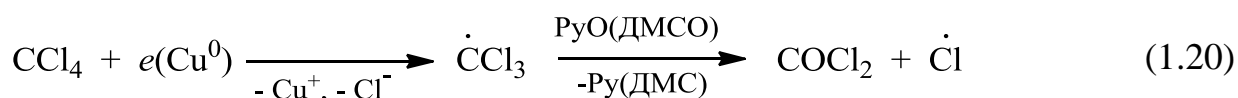
Таблиця 1.4

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 вищезначених 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 (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 у дві стадії: $\text{Cu}^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$ (I стадія); $\text{Cu}^+ - \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (II стадія) з можливим утворенням радикалу $\text{CCl}_3\cdot$. Останній, димеризуючись ($\text{CCl}_3\cdot + \cdot\text{CCl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$), утворює стабільний гексахлоретан. Таким чином, у 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 радикала 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-

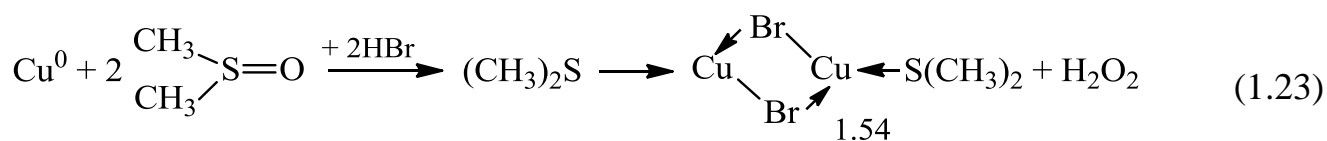
оксида, який, на думку авторів, взаємодіє з радикалами $\text{CCl}_3\cdot$, що утворюються в процесі реакції. Утворення оксидів CO і CO_2 пояснюється розкладанням фосгену за схемами:



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.

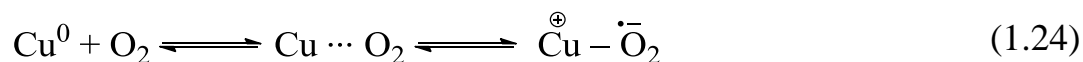
1.4. Органічні розчинники в реакціях прямого синтезу координаційних сполук купруму(II)

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 й на принципову можливість проходження самої реакції комплексоутворення. Розглянуті в подальшому органічні розчинники поділені на дві групи: протонні та апротонні розчинники, а їх хімічна активність визначалась в першу чергу донорним числом (DN_{SbCl_5} , кДж/моль), що відповідає кількості теплоти, яка 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:

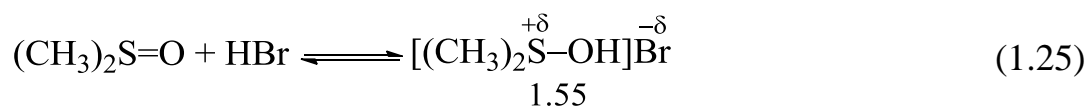


а механізм утворення комплексу 1.54 автори наводять низкою таких стадій:

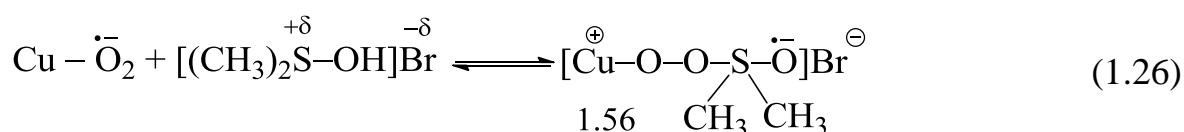
– адсорбція O_2 на поверхні міді з перенесенням електрону



– утворення комплексу з перенесенням заряду (КПЗ) в розчині



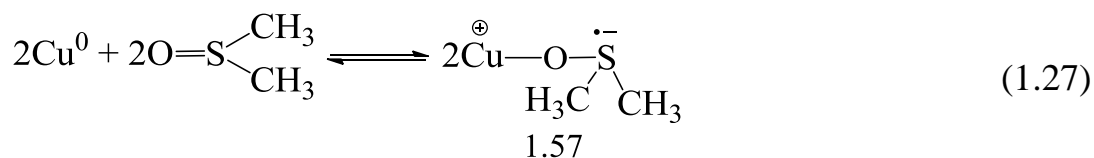
– координація КПЗ 1.55 на активованій O_2 поверхні міді і перенесення електрону з кисню на КПЗ



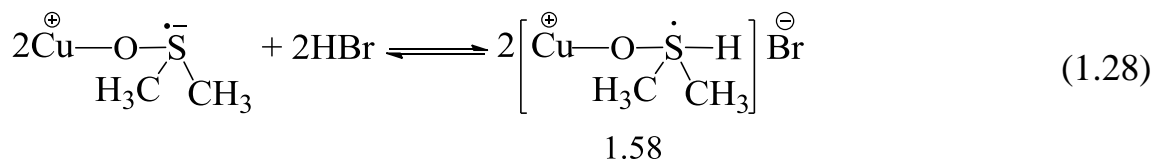
На жаль, автори не наводять для КПЗ 1.56 його розпадання на останній стадії та утворення кінцевого комплексу 1.54.

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:

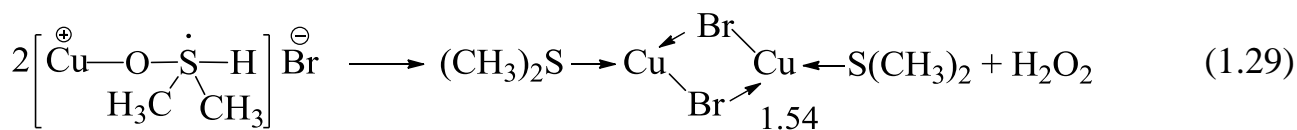
– адсорбція ДМСО на поверхні міді та перенесення електрону



– утворення КПЗ на мідній поверхні



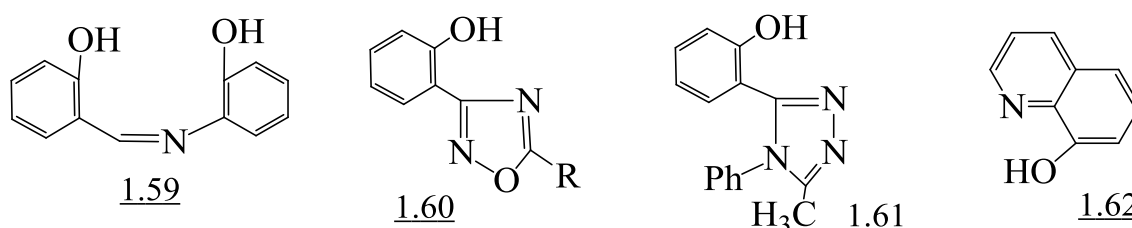
– розпадання КПЗ 1.58 та утворення кінцевого комплексу 1.54



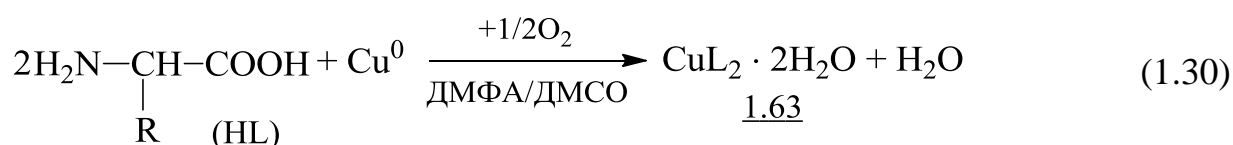
Просумувавши рівняння (1.27)–(1.29), отримуємо збалансоване за стехіометричним співвідношенням загальне рівняння (1.23). Необхідно зазначити, що формальним

окисником у реакції (1.23) виступає атом сульфуру ДМСО ($S^0 + 2 \times 2e \rightarrow 2S^{2-}$), відновником – атоми купруму ($2Cu^0 - 2e \rightarrow 2Cu^+$) та кисню ($2O^{2-} - 2e \rightarrow 2O^-$); перенесення електронів проходить в рамках КПЗ на поверхні металу, а утворений комплекс 1.54 наймовірніше має димерну структуру. Подібна поведінка ДМСО та внутрішньосферне перенесення електронів у складі комплексних сполук меркурію були досліджені в роботі [28].

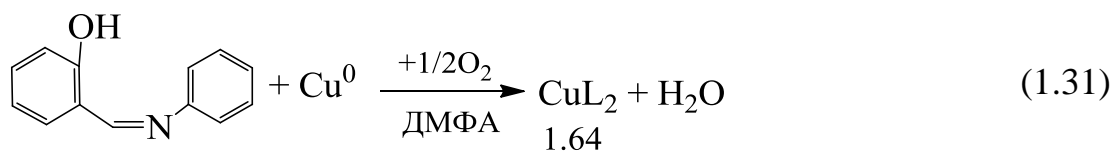
На наш погляд, найбільш прогнозованою системою щодо можливого складу координаційних сполук, що утворюються, є система $M^0 - HL - Solv - O_2$, в якій HL виступає хелатуючим лігандом, а розчинником можуть бути як протонні, так і апротонні органічні сполуки [1]. Так, саліцилальдоксим (HL) з Cu^0 , Co^0 утворюють біс-саліцилальдоксимати ML_2 зазначених металів [29]. Внутрішньоконплексні 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 стосовно нього [1, 7]:



Загальним для наведених однотипних лігандів 1.59–1.62 є те, що «ролі» хімічної взаємодії в дослідженій системі можна розподілити заздалегідь: 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 металевої міді та амінокислот в середовищі ДМСО/ДМФА були прогнозовано отримані метал-хелати загальної формули $CuL_2 \cdot 2H_2O$ за схемою [6]:



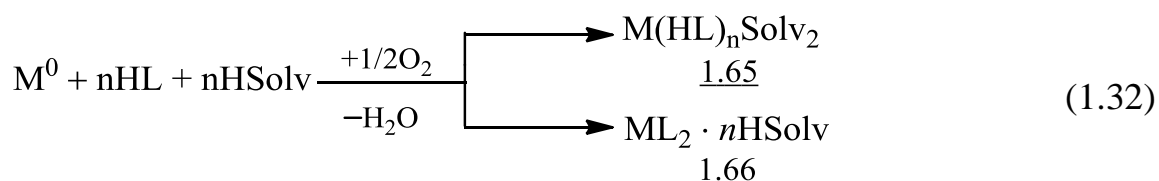
Такі ж метал-хелати міді і кобальту були отримані в роботі [7] при використанні саліцилальданіліну (HL):



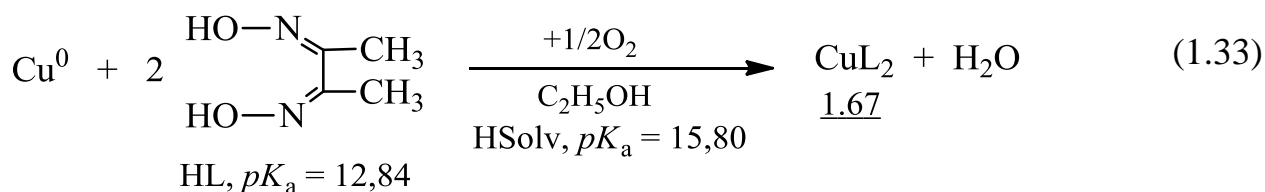
У низці робіт [4, 30, 31] протонні розчинники використовувались при прямому синтезі координаційних сполук різних металів та виступали в ролі донорів протонів. Тому, окрім електродонорних властивостей (DN_{SbCl_5}), для протонних розчинників необхідно обов'язково враховувати їх кислотно-основні властивості (pK_a/pK_b) та явище апротолізу (pK_s), а також можливість утворення сольвосистем з катіонами металів та органічними лігандами. Виходячи із цих посилянь, при комплексоутворенні необхідно враховувати:

- кислотно-основні властивості як розчинника, так і органічного ліганду;
- можливість взаємодії $\text{HL} + \text{HSolv}$, що визначається, як правило, протолітичною рівноважною реакцією слабкої кислоти та слабкої основи.

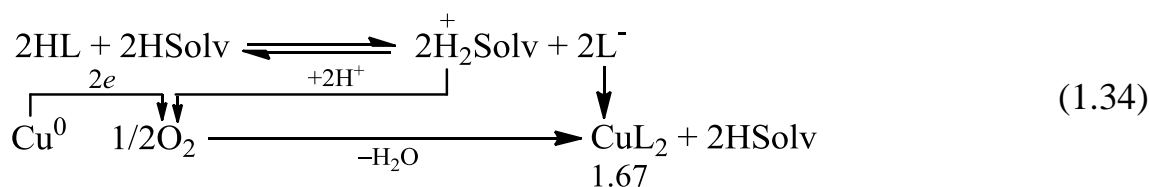
Таким чином, дослідження розчинення металів в системі $\text{M}^0 - \text{HL} - \text{HSolv}$ в присутності кисню повітря для протондонорних розчинників і лігандів можна записати загальною схемою:



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 $\text{Cu}^0 - \text{HL} - \text{HSolv}$ були отримані координаційні сполуки диметилглюксимату купруму(II) 1.67 [26]:

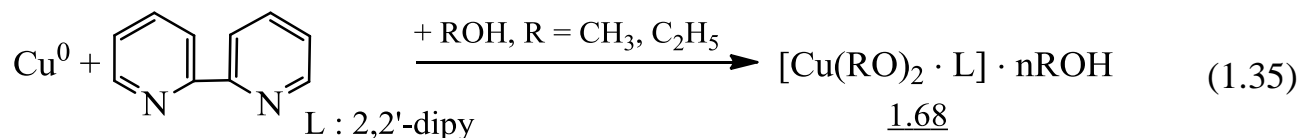


При цьому диметилглюксим (HL, $pK_{a \text{ HL}} < pK_{a \text{ HSolv}}$) виступає в дослідженій системі як одноосновна кислота, етиловий спирт (HSolv) – як основа

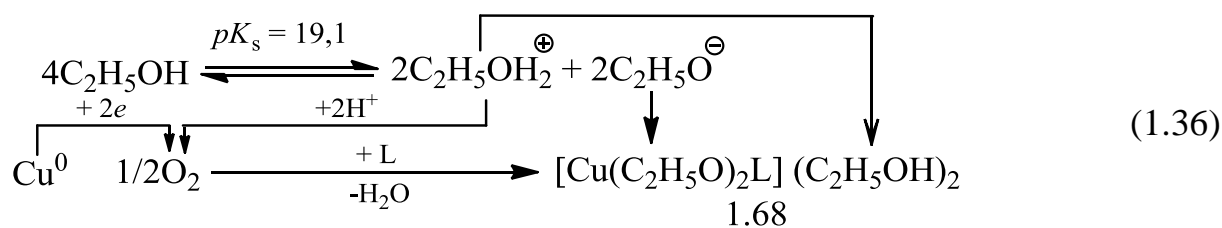


а донором протонів для зв'язування аніону кисню – протоновані молекули розчинника $2\text{H}_2\text{Solv}^+$.

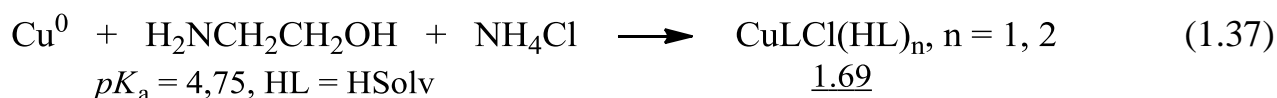
За наявності у реакційному середовищі апротонного ліганду L α, α' -дипіридилу (2,2'-dipy) і протодонорного розчинника, очевидно, відбувається автопротоліз останнього та реакція комплексоутворення за схемою [32]:



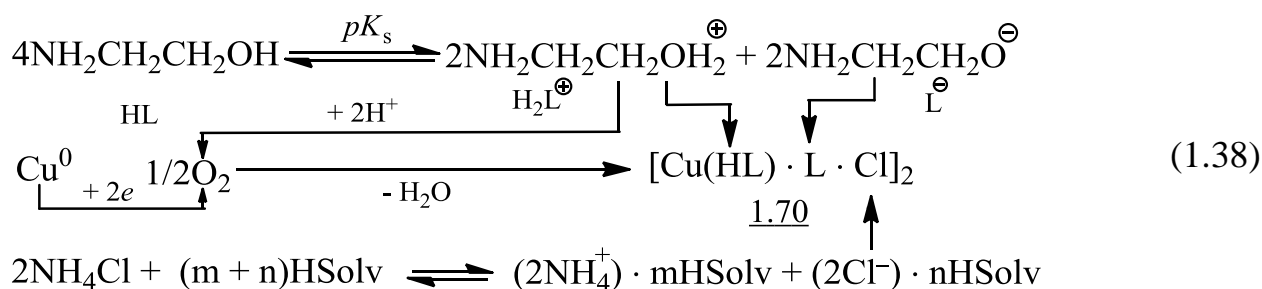
Очевидно, на першій стадії проходить реакція автопротолізу спирту з наступним комплексоутворенням:



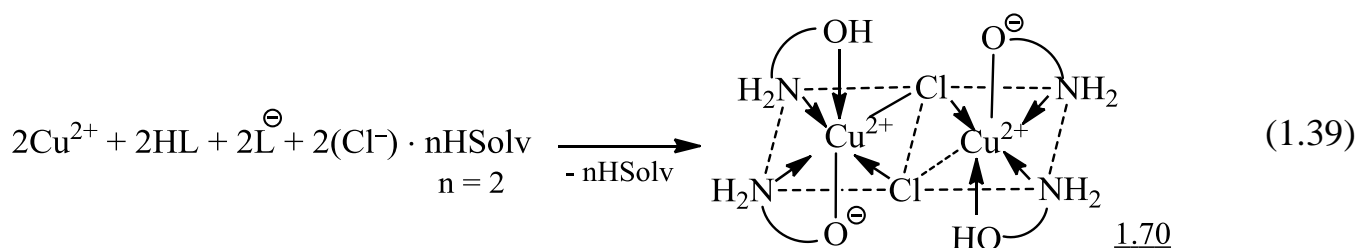
Більш складним виглядає логічне обґрунтування та прогнозування складу комплексних сполук у тому випадку, коли декілька лігандів мають близьку координуючу здатність, а розчинник сам виступає як активний ліганд комплексоутворення [4]:



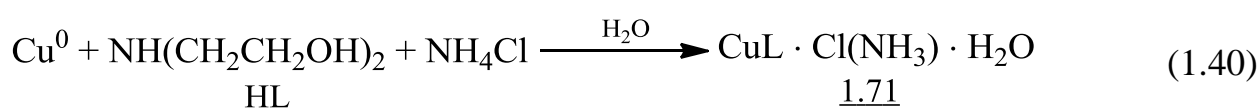
Очевидно, моноетаноламін HL, як і етиловий спирт у реакції (1.36), піддається автопротолізу з наступним утворенням комплексних сполук 1.70:



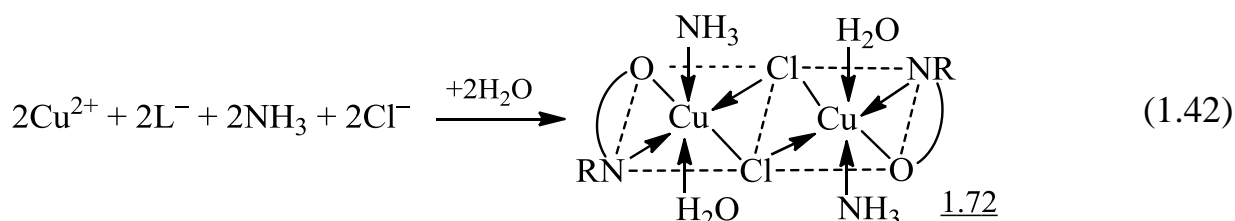
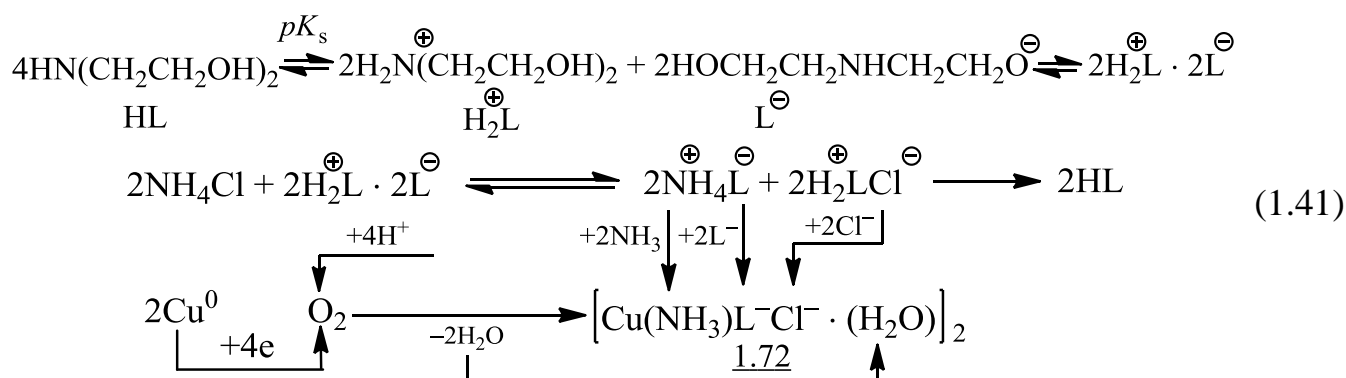
Наведена схема утворення комплексної сполуки 1.70 з великою часткою вірогідності вказує на те, що комплекс 1.69 має димерну будову та утворюється таким чином:



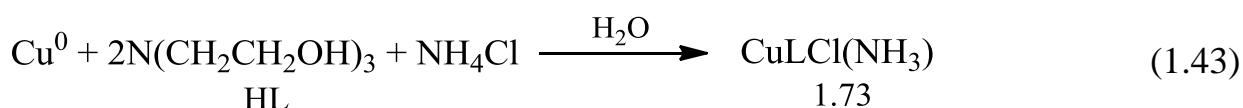
При дослідженні системи $\text{Cu}^0 - \text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ були отримані змішанолігандні комплексні сполуки купруму(II) за загальною схемою [4]:



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 стосовно наведених сполук 1.71 [4]:



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



тетрахлорметаном (40 %) [33] та 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохіноном (0,15М) [34] в апротонних диполярних розчинниках залежно від їх електронодонорних властивостей (DN_{SbCl_5}). Отримані результати, що наведені на рис. 1.1, вказують на встановлену екстремальну залежність $W - DN_{SbCl_5}$.

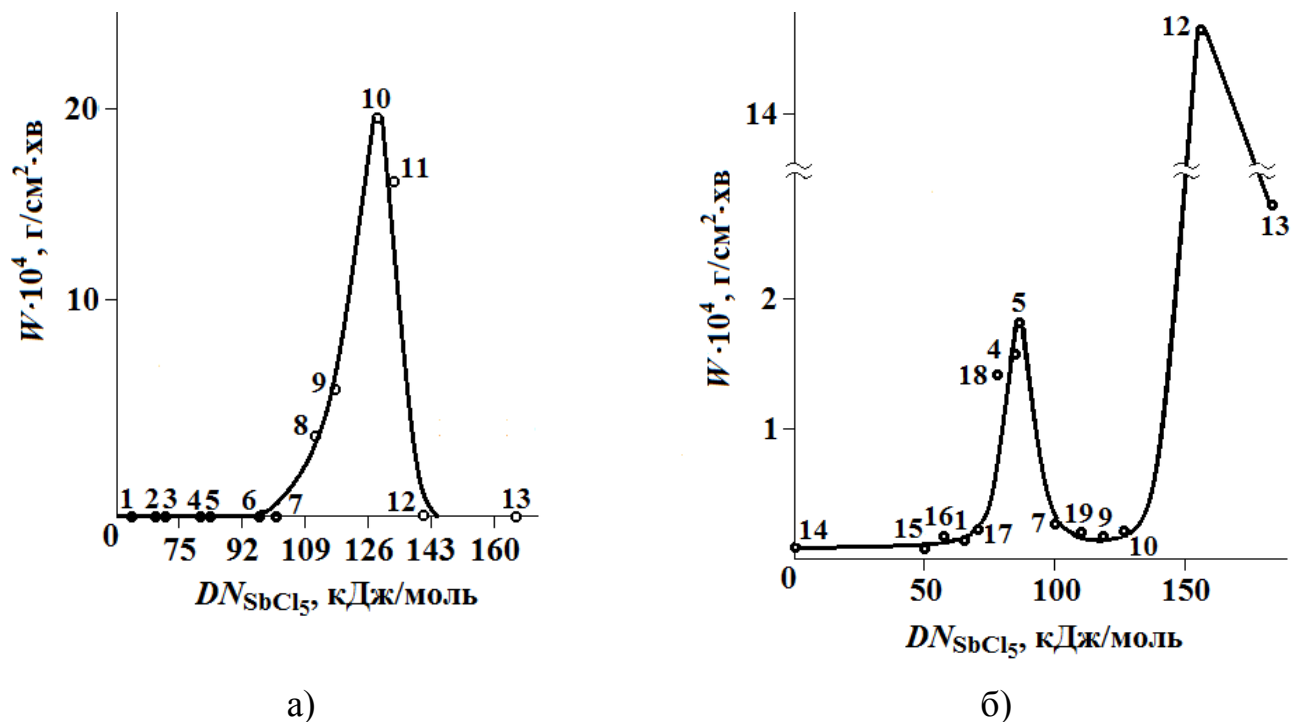


Рис. 1.1 Залежність швидкості окиснення міді тетрачлорметаном при 60 °С [33] (а) та 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохіноном при 50 °С [34] (б) від донорних властивостей апротонних розчинників: 1 – 1,4-діоксан; 2 – метилацетат; 3 – ацетон, етилацетат; 4 – діетиловий етер; 5 – тетрагідрофуран; 6 – триметилфосфат; 7 – трибутилфосфат; 8 – ДМФА; 9 – диметилацетамід; 10 – ДМСО; 11 – триетиламін; 12 – піридин; 13 – гексаметилфосфортриамід; 14 – бензол; 15 – бензонітрил; 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 (рис. 1.1б) 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. Зіставлення 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

Загальноприйнятим 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 їх 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) у порівнянні 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 ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}) - 4e \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OH}$). У той час, коли обидві поверхні покриваються міддю і їх КРП вирівнюються, перенесення міді з бронзової поверхні на сталеву припиняється. При виникненні негативного КРП на сталевій поверхні знову відновлюється виділення металевої 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 індустріальних олив [45–48], однак отримані при цьому результати та закономірності автори ніяким чином не пов'язували з можливим

прямим синтезом координаційних сполук купруму(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 та обґрунтування задач досліджень

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

1. Прямому синтезу координаційних сполук різних металів у хімічній літературі присвячено значну кількість робіт, що свідчить про перспективність та актуальність цього нового напрямку синтетичної координаційної хімії.

2. У 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.

У зв'язку з вищезазначеним нами були сформульовані такі задачі наукових досліджень:

- визначити принципову можливість отримання координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами в умовах прямого синтезу;

- дослідити систему $Cu^0 - Thio - O_x - Solv$ та визначити вплив кожного із факторів наведеної системи на вихід кінцевих координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами;

- сучасними фізико-хімічними методами дослідити склад і будову синтезованих координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами, визначити можливість практичного використання синтезованих сполук.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гарновский А. Д. Прямой синтез координационных соединений из металлов в неводных средах / А. Д. Грановский, Ю. И. Рябухин, А. С. Кужаров // Координац. 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 хим. 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 // Координац. 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 Астр. гос. тех. ун-та. – 2009. – № 1 (48). – С. 110–114.

11. Hathaway B. J. Transition-metal halide–methyl cyanide complexes. Part III. Titanium, vanadium, and chromium / B. 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 / Координац. 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 // Изв. 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 $\text{HX} - \text{DMCO}$ / Л. В. Ширшова, И. П. Лаврентьев, В. И. Пономарева // Координац. химия. – 1989. – Т. 15, № 8. – С. 1048–1053.

16. Ширшова Л. В. Окислительное растворение серебра в системе $\text{DMCO} - \text{HBr}$ / Л. В. Ширшова, И. П. Лаврентьев // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 11. – С. 2625–2627.

17. Ширшова Л. В. Растворение серебра в системе $\text{DMCO} - \text{HBr}$ / Л. В. Ширшова, И. П. Лаврентьев // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1992. – № 8. – С. 1929–1930.

18. Никифорова Г. А., Лаврентьев И. П. Растворение металлического золота в системах $\text{DMCO} - \text{RX}$. Концепция донорно-акцепторной электронодонорной системы // Изв. 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 // Весник 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] // Изв. 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 // Изв. 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 // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1980. – № 6. – С. 1399–1402.
24. Летучий Я. А. Исследование окисления Fe, Co, Ni, Cu в системах L-галлоидуглеводород, где L = пиридин-N-оксид, триметиламин-N-оксид, диметилсульфоксид, трифенилфосфиноксид / Я. А. Летучий, И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель // Координац. 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 Cu^0 – CCl_4 – Dmfa – L / Г. А. Нифонтова, М. Г. Каплунов, И. П. Лаврентьев // Координац. 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] // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1977. – № 8. – С. 1708–1711.

27. Дорофеенко Г. Н., Рябухин Ю. И. // 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 // Координац. 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 порошків та оксидів металів з розчинами солей амонію : автореферат дис. ... докт. 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 // Укр. 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 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 иодистым 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. Салицилаланилинаты 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 / [Ранський А. П., Бойченко С. В., Гордієнко О. А., Діденко Н. О. 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.

РОЗДІЛ 2

СИНТЕЗ СПОЛУК І МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

У розділі наведені дані щодо синтезу тіоамідів різного заміщення модифікованою реакцією Вільгеродта-Кіндлера, синтезу координаційних сполук купруму(II) на їх 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 їх властивостей, що визначають можливе їх практичне використання в різних галузях промисловості та сільського господарства.

2.1. Фізико-хімічні характеристики вихідних реагентів

Реагенти, що були використані при виконанні роботи, наведені в табл. 2.1. Основні фізико-хімічні характеристики органічних розчинників відповідають даним, що наведені в [1–3].

Таблиця 2.1

Фізико-хімічні характеристики хімічних речовин

| Назва | Формула | % основної речовини | ГОСТ/ТУ/ОСТ |
|------------------------------|---|---------------------|------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Мідь та неорганічні речовини | | | |
| Мідь порошкова | Cu^0 | $\geq 99,5$ | ГОСТ 4960-2009 |
| Хлоридна кислота | HCl | 35 – 38 | ОСТ 3118-77 |
| Хлорид купруму(II), «ч» | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\geq 98,5$ | ГОСТ 4167-74 |
| Хлорна кислота | HClO_4 | $\geq 60,0$ | ТУ 6-09-28-78-84 |
| Сульфід натрію | $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | $\geq 93,0$ | ГОСТ 2053-77 |
| Гідроксид натрію (тв.), «хч» | NaOH | $\geq 99,1$ | ГОСТ 4328-77 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------------------------------|--|-------------|-------------------------|
| Органічні розчинники | | | |
| Метиловий спирт, марка А, «хч» | CH_3OH | $\geq 99,0$ | ДСТУ 3057-95 |
| Етиловий спирт (абс.) | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $\geq 96,3$ | ДСТУ 4221 : 2003 |
| Ізопропіловий спирт, «хч» | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | $\geq 99,8$ | ТУ 6-09-3818-88 |
| Диметилформамід, «хч» | $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{O})\text{H}$ | $\geq 99,7$ | ГОСТ 20289-74 |
| Диметилсульфоксид, «хч» | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ | | ТУ 6-09-3818-88 |
| Діетиловий етер, «хч» | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ | | ТУ 6-09-1365-76 |
| Тетрахлорметан, «хч» | CCl_4 | | ГОСТ 20288-74 |
| Трихлорметан, «хч» | CHCl_3 | 99,7 | ТУ 6-09-4263-76 |
| Етилацетат, «хч» | $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ | 99,7 | ГОСТ 22300-76 |
| Оцтова кислота (льод.), «хч» | CH_3COOH | $\geq 99,8$ | ГОСТ 19814-74 |
| Морфолін, «хч» | $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ | $\geq 99,5$ | ТУ 2631-117-44493179-08 |

При синтезі координаційних сполук купрум(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). Органічні розчинники за необхідності осушували плавленням хлоридом кальцію та переганяли [1, 4]. 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.

2.2. Методи дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих сполук

Купрум у синтезованих координаційних сполуках визначали методом комплексометричного 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 індикатора 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. Градуювальний графік будували в день аналізу.

При обробці даних розраховували такі основні характеристики вибірки: середнє (математичне очікування), дисперсію, стандартне відхилення, довірчий інтервал [8]. Середнє \bar{x} для вибірки обчислювали за формулою:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (2.1)$$

де x_i – одиничний результат серії (варіанта);

n – число варіант.

Потім визначали дисперсію вибірки V , яка характеризує розсіювання результатів відносно середнього:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}, \quad (2.2)$$

стандартне відхилення s , яке є квадратним коренем з дисперсії і має розмірність вимірюваної величини:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}. \quad (2.3)$$

та відносне стандартне відхилення s_r :

$$S_r = \frac{S}{x}. \quad (2.4)$$

Далі обчислювали довірчий інтервал δ , в який із заданою ймовірністю потрапляє результат хімічного аналізу:

$$\delta = \frac{S \cdot t_{P,f}}{\sqrt{n}}, \quad (2.5)$$

де $t_{P,f}$ – коефіцієнт Ст'юдента;

f – число ступенів свободи.

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) у 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 монографій [9–11] та оригінальних робіт [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

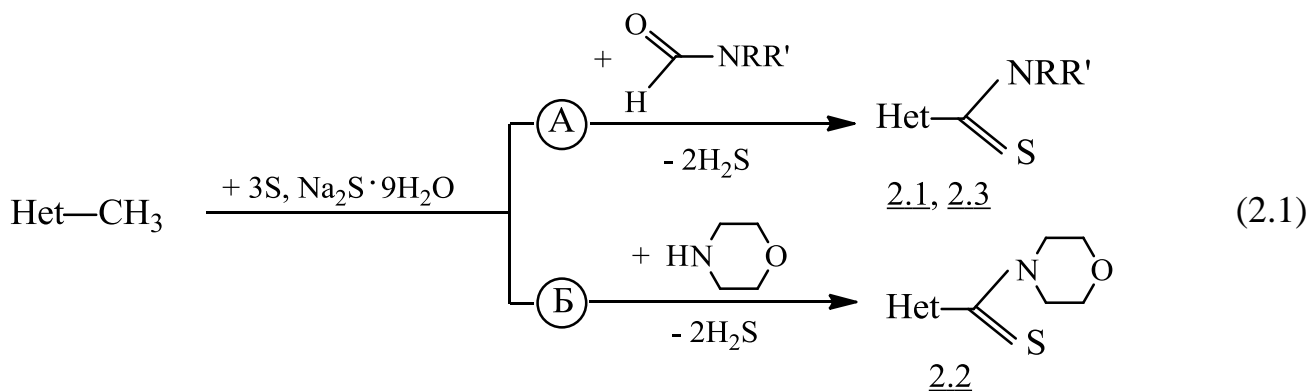
моноклінні, пр. гр. $P2_1/n$; $a = 8,2001(3) \text{ \AA}$, $b = 20,8052(5) \text{ \AA}$, $c = 11,3421(4) \text{ \AA}$; $\beta = 95,76(3)^\circ$, $V = 1925,31(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Для складу $C_{32}H_{30}Cl_4N_6O_2S_2Cu_2 \cdot 2CH_3OH$ $M = 927,74 \text{ г/моль}$, $\rho_{\text{розрах.}} = 1,600 \text{ г/см}^3$, $\mu (MoK\alpha) = 1,537 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 948$.

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 $[Cu(HL^{12})Cl_2] \cdot \text{ДМСО}$. Кристали моноклінні, $[Cu(C_{10}H_{11}N_3S)Cl_2] \cdot \text{ДМСО}$ при 100 К, $a = 7,074(4) \text{ \AA}$, $b = 17,8880(4) \text{ \AA}$, $c = 13,311(3) \text{ \AA}$, $\beta = 101,4(3)^\circ$, $V = 1650,4(3) \text{ \AA}^3$, $Mr = 835,69$, $Z = 4$, просторова група $P2_1/c$, $\rho_{\text{розрах.}} = 1,682 \text{ г/см}^3$, $\mu (MoK\alpha) = 1,90 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 852$. Параметри елементарної комірки та інтенсивності 13886 відзеркалень (2856 незалежних, $R_{\text{int}} = 0,09$) виміряні на дифрактометрі «Xcalibur-3» ($MoK\alpha$ -випромінювання, CCD детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування, $2\Theta_{\text{макс}} = 50^\circ$). Врахування поглинання було проведено аналітично ($T_{\text{мін}} = 0,407$, $T_{\text{макс}} = 0,799$). Структуру розшифровано прямим методом з використанням програм SHELXTL [14]. Положення атомів гідрогену знайдено із різницевого синтезу електронної густини і уточнені за моделю «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 повнометричним 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

У 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' = CH₃; 2.2: бензтіазоліл-2, R + R' = N(CH₂CH₂)₂O;

2.3: бензімідазоліл-2, R = R' = CH₃

Основні методи синтезу тіоамідів 2.1–2.3 наведені нижче.

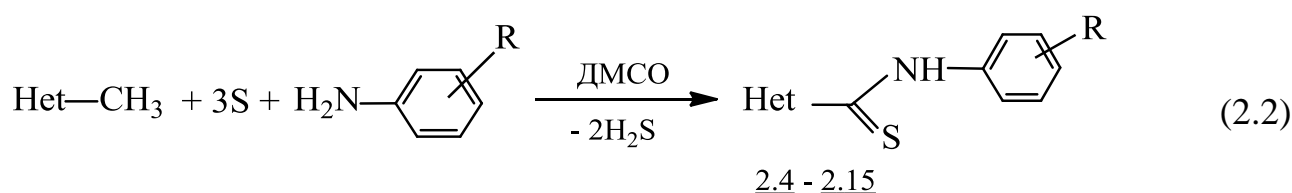
Бензтіазол-2-N,N-диметилкарботіоамід 2.1. Метод А. У тригорлий реактор об'ємом 500 мл, обладнаний зворотнім холодильником, мішалкою з затвором та термометром додавали 44,8 г (0,30 моль) 2-метилбензтіазолу, 38,0 г (0,52 моль) диметилформаміду, 29,1 г (0,91 моль) сірки та 6 г (25 ммоль) Na₂S · 9H₂O. При 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 CaCl₂ та перекристалізовували із водного ізопропілового спирту з додаванням активованого вугілля. Вихід 23,3 г (35%), T_{пл} = 103–105 °С. Знайдено, %: N 12,09; S 28,37. Для C₁₀H₁₀N₂S₂ вираховано, %: N 12,60; S 28,84. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆, ТМС), δ_H: 2,49с, 3,17с, 3,63д (6H, CH₃); 7,47д, 7,53д, 8,02т (4H, C_{тет.}-H).

Сполуку 2.3 синтезували аналогічно.




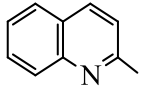
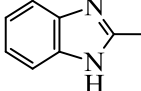
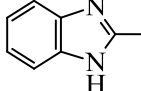
Бензтіазол-2-карботіоморфолід 2.2. Метод Б. У тригорлий реактор, обладнаний зворотнім холодильником, мішалкою, термометром та насадкою Діна-Старка додавали 14,9 г (0,10 моль) 2-метилбензтіазолу, 10,5 г (0,12 моль) морфоліну, 9,6 г (0,3 моль) сірки, 1,92 г (8 ммоль) Na₂S · 9H₂O та 10 мл бензолу. Реакційну

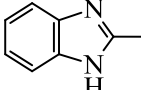
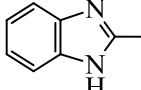
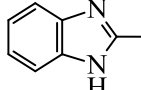
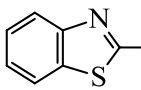
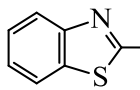
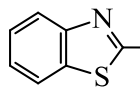
суміш нагрівали при перемішуванні до повної азеотропної відгонки кристалізаційної води (азеотроп бензол – вода), потім піднімали температуру до 150–160 °С та витримували реакційну суміш протягом 5–6 годин до закінчення інтенсивного виділення сірководню. Виділення сірководню контролювали якісною реакцією 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 CaCl₂ та перекристалізовували із водного ізопропілового спирту з додаванням активованого вугілля. Вихід 12,5 г (47,8 %), T_{пл} = 129–130 °С. Знайдено, %: N 10,23; S 24,17. Для C₁₂H₁₂ON₂S₂ вираховано, %: N 10,72; S 24,53.

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



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. У 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) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ і 30 мл ДМСО. Реакційну суміш нагрівали при температурі 110–120 °С протягом 1,5 години без зворотнього холодильника, після цього приєднували зворотній холодильник та нагрівали реакційну суміш при температурі 130–140 °С протягом 10 годин. Реакційну масу охолоджували до 70–80 °С 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 $\text{pH} = 5 - 6$. Жовтий осад, що випав, фільтрували, висушували та перекристалізовували із водного ізопропілового спирту; переосаджували із розбавленого розчину NaOH та перекристалізовували із водного CH_3OH . Вихід 46,8 г (70,5 %). $T_{\text{пл}} = 159,5-160$ °С.

Аналогічно синтезували інші сполуки 2.4–2.15, фізико-хімічні властивості яких та спектри ^1H ЯМР наведено в додатках Д, Ж.

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 $[\text{Cu}(\text{HL}^{9,10})\text{I}_2]_2$

Ди(μ-йодо)-дийодо-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 метанолу 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 метанолом (3 × 10 мл) і висушували в сушильній шафі при 90–100 °С. Вихід 1,19 г (66 %). $T_{пл} = 224–228^{\circ}\text{C}$.

Аналогічно синтезували сполуку 3.1, фізико-хімічні властивості якої наведено в табл. 3.3.

Сполуки 3.1, 3.2 (метод А, Б) синтезували аналогічно в умовах, що наведені в табл. 3.2, але при подачі азоту в зону реакції. Фізико-хімічні властивості синтезованих сполук наведено в табл. 3.3.

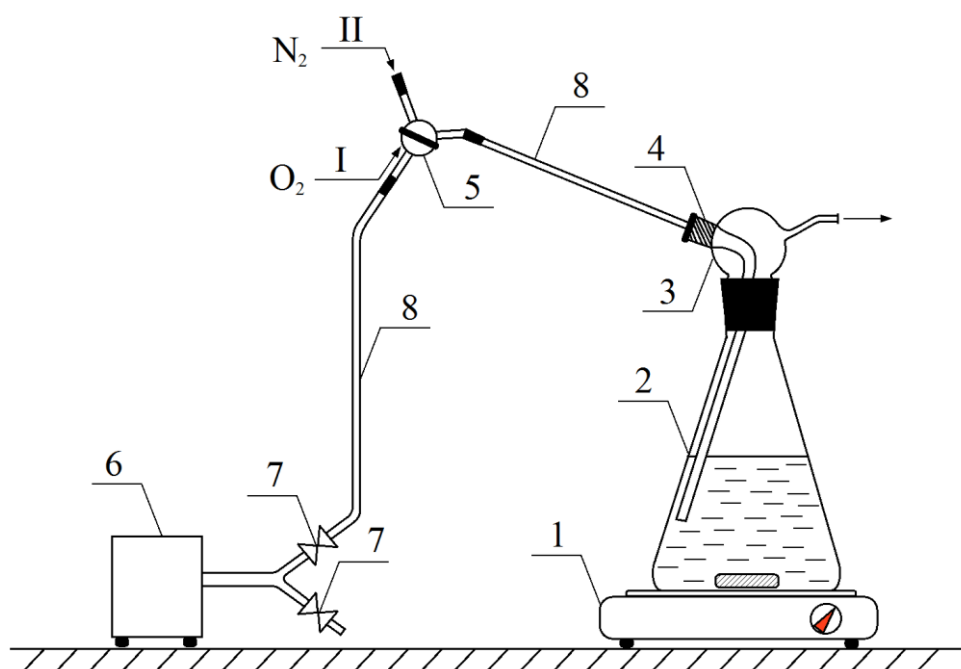


Рис. 2.1. Лабораторна установка прямого синтезу координаційних сполук Cu(II) із заміщеними тіоамідами: 1 – магнітна мішалка; 2 – реактор комплексоутворення; 3 – насадка К'ельдаля; 4 – скляна трубка для подачі N₂ або O₂ повітря; 5 – триходовий кран; 6 – мікрокомпресор; 7 – крани; 8 – трубопроводи із ПВХ; I – лінія примусової подачі кисню повітря; II – лінія подачі інертного газу N₂

Синтез координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{CH}_3\text{OH}$ ($x = 0, 2$)

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} = 200–207 °С (з розкл.). 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)карботіоаміду в 200 мл гарячого безводного ізопропілового спирту підкисляли 9 мл (90,0 ммоль) 30 %-ного 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, фізико-хімічні властивості яких наведено в табл. 3.5 і 3.6.

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)карботіоаміду 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 облаштували 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 %-ного 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 %). $T_{пл.} = 214–219\text{ °С}$.

Аналогічно синтезували сполуки 3.10а–3.10с, фізико-хімічні властивості яких наведено в табл. 3.10.

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)карботіоаміду в 120 мл гарячого безводного ізопропилового спирту, підкисленого 12 мл (120,0 ммоль) 30 %-ного 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 півтори – двох 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 год до утворення осаду темно-зеленого кольору. Осад відфільтровували, ретельно

промивали холодним ізопропіловим спиртом (3×15 мл) та висушували в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 5,85 г (70 %), $T_{\text{пл}}$ (з розкл.) = 159–160 °С. Знайдено, %: N 9,88; S 15,07; Cu 15,20. Для $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ вираховано, %: N 10,06; S 15,34; Cu 15,21. ІЧ (KBr, ν cm^{-1}): $\text{NH}_{\text{гет}}$ 3135ср; «В»-смуга 1570с, 1380ср, 1327с; «D»-смуга 1270с, 1245ср, 917сл; «Е»-смуга 800ср, 770с; $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1058дс.

Синтез координаційних сполук CuL_2^3 .

Біс(N-фенілтіопіколінамідато)купруму(II) 3.15і. 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 при кімнатній температурі протягом 1,5 години до повного розчинення металеві 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 %). $T_{\text{пл}} = 209$ – 211 °С.

Сполуки 3.15а–3.15f, 3.13к синтезували з врахуванням умов синтезу, що наведені в табл. 3.12. Фізико-хімічні властивості вищеперелічених сполук наведено в табл. 3.13.

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 %-ного розчину хлоридної кислоти. Реакційну масу витримували при перемішуванні та температурі 45–50 °С протягом 30 хвилин до утворення осаду фіолетово-коричневого кольору. Осад відфільтрували 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 %), $T_{пл}$ (з розкл.) = 202–207 °С. Знайдено, %: N 9,41; S 7,36; Cu 14,45. Для $[Cu_2(C_{32}H_{30}N_6O_2S_2)Cl_4]$ вираховано, %: N 9,73; S 7,43; Cu 14,72.

Аналогічно синтезували сполуки 3.10–3.12, фізико-хімічні властивості вище перелічених сполук наведено в табл. 3.5.

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) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 50 мл того ж розчинника. Реакційну масу витримували при перемішуванні за кімнатної температури протягом 15 хв 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 %), $T_{пл}$ (з розкл.) = 261–264 °С. Знайдено, %: N 12,05; S 8,97; Cu 18,21. Для $[Cu(C_{10}H_{11}N_3S)Cl_2]$ вираховано, %: N 12,37; S 9,44; Cu 18,70. ІЧ (KBr, ν cm^{-1}): $NH_{гет}$ 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]дипруму(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 %-ного розчину хлоридної кислоти та 1,04 г (6,1 ммоль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 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 %). $T_{пл} = 239–240^\circ C$.

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 I-20А при нагрівання до 70–90 °С додавали 0,06 г тіоаміду (HL¹³–HL¹⁷) 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 (HL¹³, HL¹⁷), перемішували суміш до повного розчинення тіоаміду та додавали до 97 мл індустріальної оливи I-20А. При необхідності гомогенізацію мастильної композиції проводили при нагрівання до 70–90 °С, охолоджували та проводили триботехнічні дослідження.

Приготування мастильних композицій 8, 12. До 3 мл ДМФА додавали 0,06 г координаційної сполуки (CuL₂¹³, CuL₂¹⁷), нагрівали до 70 °С та перемішували до гомогенізації розчину. Отриману гомогенну суміш додавали до 97 мл заздалегідь нагрітої до 70–80 °С індустріальної оливи I-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 CuL₂¹³ брали суміш HL¹³ + CuL₂¹³ у 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 3·10³ 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 кл. точності типу ВЛР-200, ГОСТ 24104-80. Величину зміни маси зразків визначали за формулою [17]:

$$\Delta m = m_n - m_k, \quad (2.6)$$

де m_n – початкова маса зразка, г;

m_k – маса зразка в кінці досліду, 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 досліду (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:

$$f = \frac{M_{mp}}{r \cdot N}, \quad (2.7)$$

де M_{mp} – момент тертя в парі, що досліджується, Н·м;

r – радіус рухомого ролика, м;

N – загальне навантаження в парі тертя, Н.

Принципова схема установки дослідження триботехнічних характеристик мастильних композицій пари тертя «бронза – сталь» наведена на рис. 2.2 [16].

Перед проведенням триботехнічних досліджень було здійснено тарування пружини (табл. 2.2) залежно від її стискання до навантаження, яке ця пружина створює [17].

Таблиця 2.2

Тарування пружини

| Навантаження, Н | Стискання пружини, мм | Висота пружини, мм |
|-----------------|-----------------------|--------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| 0 | 0 | 60 |
| 98,07 | 2 | 58 |
| 196,14 | 6 | 54 |

| 1 | 2 | 3 |
|--------|----|----|
| 294,2 | 13 | 47 |
| 392,27 | 19 | 41 |
| 784,53 | 21 | 39 |

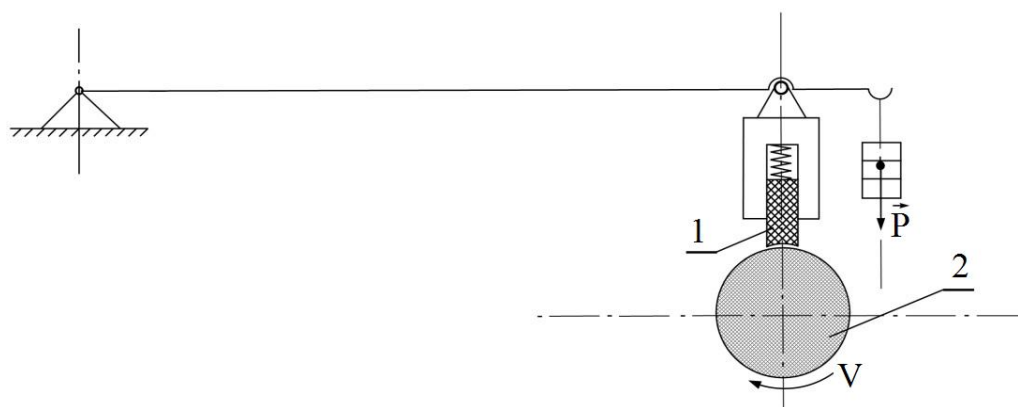


Рис. 2.2. Принципова схема установки дослідження триботехнічних характеристик пари тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» на машині тертя типу СМЦ-2:

1 – бронзова колодка БрАЖ 9-4; 2 – сталевий ролик сталь 45

2.5.2. Методики дослідження рiтсрегулюючої активності синтезованих сполук

Рiтсрегулюючу активність синтезованих сполук встановлювали за схожістю насіння деяких сiльськогосподарських рослин, збільшенням маси їх проростків, довжиною 2-го міжвузля та приростом сирії вегетативної маси.

Дослідження проводили в лабораторних умовах на насінні пшениці, кукурудзи та соняшнику. Сухе насіння 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.

У тепличних умовах проводили дослідження в посудинах діаметром 25 см. Їх набивали ґрунтом і висаджували по 12 насінин квасолі. Через 3 доби після появи

паростків квасоллю проріджували. В посудинах залишали по 5 однакових рослин. На дослідні і контрольний варіанти приходилось по 2 посудини з квасолею.

Обробку проводили на десятій день після висівання насіння препаратами в дозі 4 мг/посудину (5 кг/га) і 0,025 мг/посудину (0,031 кг/га). Через два тижні після обробки препаратами проводили визначення маси сирієї вегетативної маси, що виросла після обробки, і довжини другого міжвузля.

Рістстимулюючу активність досліджували на насінні салату сорту «Берлінський». 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 у кожній чашці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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 / [Фадеева В. И., Шеховцова Т. Н., Иванов В. М. 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. ... докт. хім. наук : 02.00.01 / Ранський Анатолій Петрович. – Дніпропетровськ, 2003. – 327 с.
13. A stude 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.

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 / [Ранський А. П., Бойченко С. В., Гордієнко О. А., Діденко Н. О. 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.

формою (HL) тіоамідних лігандів.

Таблиця 3.1

Окисно-відновні потенціали деяких напівреакцій [2]

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

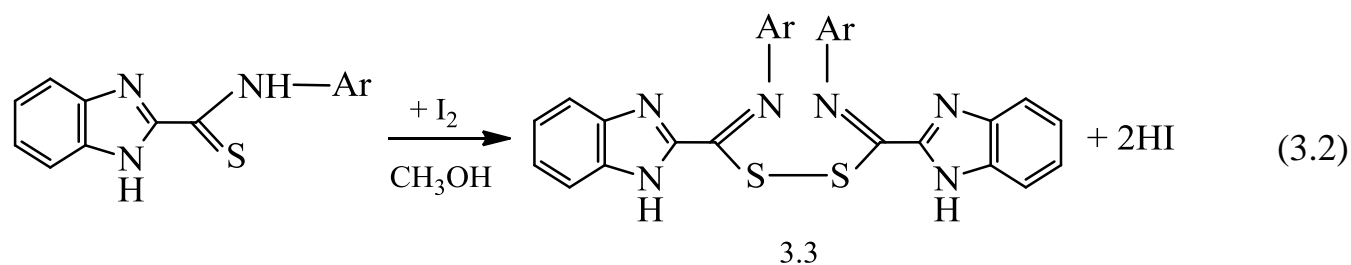
Умови синтезу координаційних сполук купруму(II) загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{I}_2]_2$

| Сполука | Метод синтезу | Час τ , год | Температура t , °С | Стехіометричне співвідношення реагентів | Вихід, % |
|---------|---------------|------------------|----------------------|---|----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 3.1 | А | 10,5 | 20–25 | $\nu(\text{HL}^0)/\nu(\text{Cu}^0) = 1,0;$ $\nu(\text{HI})/\nu(\text{Cu}^0) = 5,0$ | 33,5 |
| | Б | 6,5 | 20–25 | $\nu(\text{HL}^0)/\nu(\text{Cu}_2\text{O}) = 2,0;$ $\nu(\text{HI})/\nu(\text{Cu}^0) = 5,0$ | 41,0 |
| | В | 3,5 | 20–25 | $\nu(\text{HL}^0)/\nu(\text{Cu}^0) = 1,0;$ $\nu(\text{HI})/\nu(\text{Cu}^0) = 5,0$ | 64,0 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------|---|-----|-------|--|------|
| <u>3.2</u> | A | 9,5 | 20–25 | $v(\text{HL}^{10})/v(\text{Cu}^0) = 1,0;$ $v(\text{HI})/v(\text{Cu}^0) = 5,0$ | 36,5 |
| | Б | 6,0 | 20–25 | $v(\text{HL}^{10})/v(\text{Cu}_2\text{O}) = 2,0;$ $v(\text{HI})/v(\text{Cu}^0) = 5,0$ | 44,5 |
| | В | 3,5 | 20–25 | $v(\text{HL}^{10})/v(\text{Cu}^0) = 1,0;$ $v(\text{HI})/v(\text{Cu}^0) = 5,0$ | 66,0 |

Це дозволяє зробити такі узагальнення:

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

– окиснення металеві 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

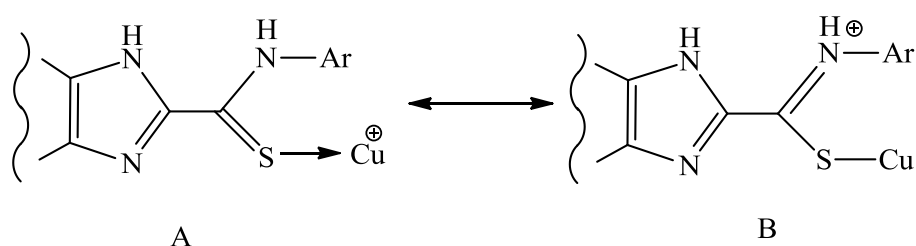
характеризується коливаннями зв'язку C=S та зв'язку C–N з більшим внеском зв'язку C=S [6]. Крім цього, для координаційних сполук складу $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ характерними є «чисті» валентні коливання зв'язку N–H в області 3290–3140 cm^{-1} .

Таблиця 3.3

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

| Сполука | Метод синтезу | Колір | $T_{\text{пл}}$ (з розкл.), °C | Знайдено Розраховано, % | | | Брутто-формула | Вихід, % |
|---------|---------------|------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------|-----------------------|---|----------|
| | | | | N | S | Cu | | |
| 3.1 | 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 |
| 3.2 | 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 |

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 $\text{C}=\text{N}$ і зменшення порядку зв'язку $\text{C}=\text{S}$:



Гранична структура В обумовлює зміщення валентних коливань тіоамідної групи $\nu(\text{N-H})$ та $\nu(\text{C=N})$ у високочастотну область, відповідно на 102–55 та 20–15 cm^{-1} («В»-смуга). Для валентних коливань тіоамідної групи («Е»-смуга) 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 ($\approx 10 \text{ cm}^{-1}$) у високочастотну область (структура А).

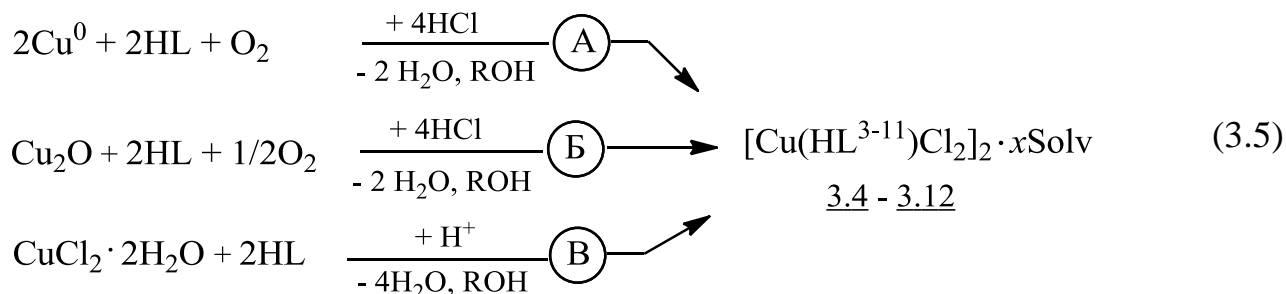
ІЧ-спектри отриманих координаційних сполук 3.1 і 3.2 мають близькі валентні коливання, лише сполука 3.2 має інтенсивні валентні коливання $\nu_{\text{as}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)$ і валентні коливання середньої інтенсивності $\nu_{\text{s}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)$ при відповідно 1265 та 1080 cm^{-1} , що обумовлені наявністю метоксильного радикалу в ароматичному ядрі. Сполуки 3.1 і 3.2 мають інтенсивні валентні коливання групи $\nu(\text{N-H})$ тіоамідного фрагменту ($-\text{C}(=\text{S})\text{NH}-$) та валентні коливання середньої інтенсивності групи $\nu(\text{N-H})$ бензімідазольного фрагменту при відповідно 3240 та 3146 (3075) cm^{-1} . Змішані коливання тіоамідної групи ($-\text{C}(=\text{S})\text{NH}-$) співвідносили стосовно до: «В»-смуги при 1605 і 1395 cm^{-1} , що відповідає коливанням зв'язку C-N і N-H координованої купрум(II) тіоамідної групи; «D»-смуги при 1320 і 180 cm^{-1} , що відповідає коливанням зв'язку C-N і C=S з більшим внеском коливань зв'язку C-N ; «Е»-смуги при 965 і 727 cm^{-1} , що відповідає коливанням зв'язку C=S і C-N з більшим внеском коливань зв'язку C=S .

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

3.1.2. Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^{3-11}) - \text{O}_2 - \text{ROH}$

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 $[\text{Cu}(\text{HL})\text{I}_2]_2$. У продовження цих робіт нами досліджена нова

система $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^{3-11}) - \text{O}_2 - \text{ROH}$ з метою встановлення умов утворення координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL}^{3-11})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$. 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^{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



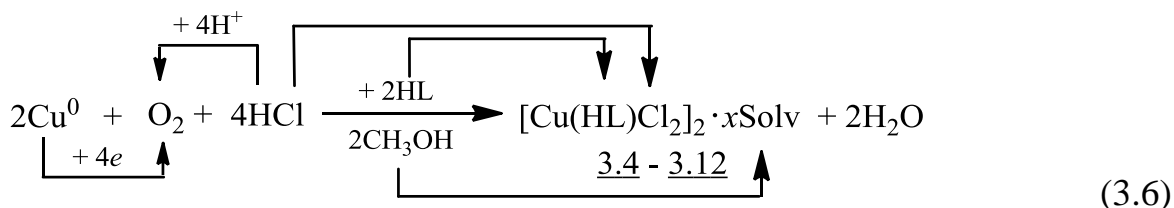
| Сполука | Метод синтезу | Час τ , год | Температура t , °C | Стехіометричне співвідношення реагентів |
|------------|---------------|------------------|----------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| <u>3.4</u> | A | 15,0 | 25 | $v(\text{HL}^3)/v(\text{Cu}^0) = 1,0;$ $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 10,0;$ $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{Cu}^0) = 3,3 \cdot 10^2$ |
| | B | 1,0 | 25 | $v(\text{HL}^3)/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0;$ $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{HL}^3) = 1,3 \cdot 10^2;$ $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,3 \cdot 10^2$ |
| <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 | $v(\text{HL}^4)/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0;$ $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{HL}^4) = 1,3 \cdot 10^2;$ $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,3 \cdot 10^2$ |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------|---|------|-------|---|
| <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 | $v(\text{HL}^9)/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0;$ $v(\text{HCl})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2,5;$ $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 3,3 \cdot 10^2$ |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------|---|-----|-------|---|
| <u>3.11</u> | A | 5,3 | 25 | $v(\text{HL}^{10})/v(\text{Cu}^0) = 1,0;$ $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 10,0;$ $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{Cu}^0) = 3,3 \cdot 10^2$ |
| | B | 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> | A | 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 | $v(\text{HL}^{11})/v(\text{Cu}_2\text{O}) = 2,0;$ $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}_2\text{O}) = 4,0;$ $v(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})/v(\text{Cu}_2\text{O}) = 3,0 \cdot 10^2$ |
| | B | 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 наступною реакцією автопротолізу $2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\overset{\ominus}{\text{O}} + \text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{OH}_2}$, $pK_s = 16,7$ та донорною активністю: $DN_{\text{SbCl}_5} = 19,0 \text{ кДж/моль}$. Незважаючи на агресивне середовище (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 катіона гідрогену, як і у випадку дослідженої раніше системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^{9,10}) - \text{I}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$, 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 $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ в значній мірі залежить від мольного співвідношення $\nu(\text{HCl})/\nu(\text{Cu}^0)$. Так, в роботі [8] при дослідженні гетероциклічних тіоамідів (HL^{8,9,11}) було встановлено, що оптимальне мольне співвідношення $\nu(\text{HCl})/\nu(\text{Cu}^0)$ дорівнює 10,0 (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.

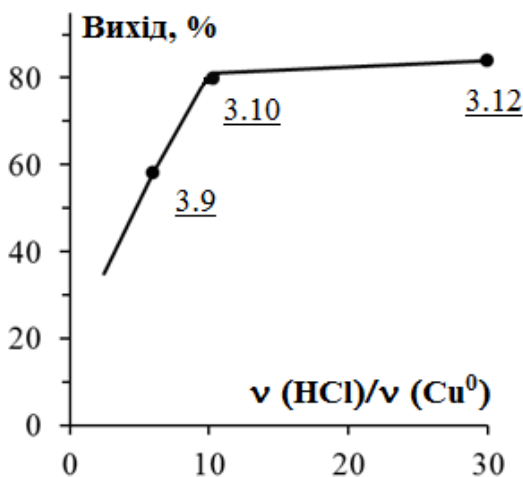


Рис. 3.1. Залежність виходу $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ від мольного співвідношення $\nu(\text{HCl})/\nu(\text{Cu}^0)$

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

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 | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 3.4 | 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 | $\frac{7,67}{8,03}$ | $\frac{8,73}{9,19}$ | $\frac{17,78}{18,22}$ | C ₂₄ H ₂₀ Cl ₄ N ₄ S ₂ Cu ₂ | 41 |
| | B | $[\text{Cu}(\text{HL}^3)\text{Cl}_2]_2$ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH, б/в | зелений | 190–192 | $\frac{7,82}{8,03}$ | $\frac{9,04}{9,19}$ | $\frac{17,69}{18,22}$ | C ₂₄ H ₂₀ Cl ₄ N ₄ S ₂ Cu ₂ | 46 |
| 3.5 | 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 | $\frac{7,63}{7,72}$ | $\frac{8,49}{8,84}$ | $\frac{17,14}{17,52}$ | C ₂₆ H ₂₄ Cl ₄ N ₄ S ₂ Cu ₂ | 47 |
| | B | $[\text{Cu}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]_2$ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH, б/в | зелений | 205–210 | $\frac{7,36}{7,72}$ | $\frac{8,51}{8,84}$ | $\frac{17,47}{17,52}$ | C ₂₆ H ₂₄ Cl ₄ N ₄ S ₂ Cu ₂ | 96 |
| 3.6 | 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 | $\frac{6,96}{7,40}$ | $\frac{8,03}{8,47}$ | $\frac{16,43}{16,78}$ | C ₂₆ H ₂₄ Cl ₄ N ₄ O ₂ S ₂ Cu ₂ | 54 |
| | B | $[\text{Cu}(\text{HL}^5)\text{Cl}_2]_2$ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH, б/в | зелений | 240–246 | $\frac{7,12}{7,40}$ | $\frac{8,32}{8,47}$ | $\frac{16,58}{16,78}$ | C ₂₆ H ₂₄ Cl ₄ N ₄ O ₂ S ₂ Cu ₂ | 49 |
| 3.7 | 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 | $\frac{7,09}{7,02}$ | $\frac{7,65}{8,04}$ | $\frac{15,64}{15,93}$ | C ₃₂ H ₂₄ Cl ₄ N ₄ S ₂ Cu ₂ | 63 |
| | B | $[\text{Cu}(\text{HL}^6)\text{Cl}_2]_2$ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH, б/в | темно-коричневий | 183–186 | $\frac{6,83}{7,02}$ | $\frac{7,73}{8,04}$ | $\frac{15,74}{15,93}$ | C ₃₂ H ₂₄ Cl ₄ N ₄ S ₂ Cu ₂ | 75 |

Продовж. табл. 3.5

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-------------|---|---|--|-----------------------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---|----|
| <u>3.8</u> | A | $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ | CH_3OH , б/в | фіолетово-коричневий | 200–207 | $\frac{8,98}{9,06}$ | $\frac{6,57}{6,91}$ | $\frac{13,54}{13,70}$ | $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{Cu}_2$ | 92 |
| | B | $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2$ | $\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ | фіолетово-коричневий | 202–207 | $\frac{9,41}{9,73}$ | $\frac{7,19}{7,42}$ | $\frac{14,29}{14,72}$ | $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}_2$ | 95 |
| <u>3.9</u> | A | $[\text{Cu}(\text{HL}^8)\text{Cl}_2]_2$ | $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} / \text{HCl}$, 30 % | зеленувато-коричневий | 235–238 | $\frac{10,45}{10,84}$ | $\frac{7,81}{8,27}$ | $\frac{16,07}{16,39}$ | $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$ | 58 |
| | B | $[\text{Cu}(\text{HL}^8)\text{Cl}_2]_2$ | $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ | зелений | 239–240 | $\frac{10,51}{10,84}$ | $\frac{8,03}{8,27}$ | $\frac{16,08}{16,39}$ | $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$ | 92 |
| <u>3.10</u> | A | $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2$ | $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} / \text{HCl}$, 30 % | світло-зелений | 209–216 | $\frac{10,24}{10,46}$ | $\frac{7,55}{7,98}$ | $\frac{16,27}{15,82}$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$ | 81 |
| | B | $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2$ | $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ | бордово-коричневий | 217–218 | $\frac{10,15}{10,46}$ | $\frac{7,89}{7,98}$ | $\frac{14,42}{15,82}$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$ | 77 |
| <u>3.11</u> | A | $[\text{Cu}(\text{HL}^{10})\text{Cl}_2]_2$ | $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} / \text{HCl}$, 30 % | коричневий | 225–231 | $\frac{9,76}{10,06}$ | $\frac{7,38}{7,68}$ | $\frac{14,83}{15,21}$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}_2$ | 87 |
| | B | $[\text{Cu}(\text{HL}^{10})\text{Cl}_2]_2$ | $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} / \text{HCl}$, 30 % | коричневий | 225–229 | $\frac{9,84}{10,06}$ | $\frac{7,21}{7,68}$ | $\frac{14,80}{15,21}$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}_2$ | 95 |
| <u>3.12</u> | A | $[\text{Cu}(\text{HL}^{11})\text{Cl}_2]_2$ | $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} / \text{HCl}$, 30 % | темно-зелений | 220–224 | $\frac{8,95}{9,00}$ | $\frac{7,04}{6,87}$ | $\frac{13,44}{13,62}$ | $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Br}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$ | 84 |
| | Б | $[\text{Cu}(\text{HL}^{11})\text{Cl}_2]_2$ | $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} / \text{HCl}$, 30 % | зелений | 219–222 | $\frac{9,08}{9,00}$ | $\frac{6,93}{6,87}$ | $\frac{13,21}{13,62}$ | $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Br}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$ | 87 |
| | B | $[\text{Cu}(\text{HL}^{11})\text{Cl}_2]_2$ | $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ | зелений | 223–226 | $\frac{9,24}{9,00}$ | $\frac{7,16}{6,87}$ | $\frac{13,51}{13,62}$ | $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Br}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$ | 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 | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 3.1 | 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 |
| | B | | 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 |
| | B | | 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 |
| 3.2 | 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 |
| | B | | 3270 ср | 3070 ср | 1595 с 1560 с | 1478 ср 1323 ср | 1290 с | 1180 ср 1165 ср | 810 сл | 750 с | 1605, 793 |
| 3.4 | 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 |
| | B | | 3240 сл | – | 1545 с | 1490 ср 1440 ср | 1230 ср | 1005 с | 980 с | 770 ср 750 с | 1590, 720, 490 |
| 3.5 | 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 |
| | B | | 3240 сл | – | 1545 с | 1445 с | 1240 ср 1230 ср | 1000 ср | 980 с | 795 с | 3185, 1600, 1500, 1200, 710, 490 |
| 3.6 | 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 |
| | B | | 3245 ср 3180 сл | – | 1540 с | 1480 ср 1440 с | 1240 ср 1230 ср | 1005 с | 990 с | 750 с 705 с | 1580, 680 |

Продовж. табл. 3.6

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------------|---|---|-------------------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|-----------------------------|---|
| <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 |
| | B | | 3445 сл | – | 1530 с | 1435 ср | 1375 ср | 1110 ср | 990 ср | 745 с 680 с | 1495, 805 |
| <u>3.8</u> | A | $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ | 3220 сл | 3145 сл 3100 сл | 1562 сл 1514 с | 1426 ср | 1265 дс | 1179 с 1145 сл | 961 с 833 ср | 749 с | 3370, 2990, 1608 |
| | B | | 3225 сл | 3090 сл | 1560 ср 1510 с | 1430 ср 1375 ср 1302 с | 1250 ср | 1173 ср 1145 ср | 970 ср 805 ср | 751 с | 3360, 2980, 1602, 1320, 1119, 833, 680, 602, 517, 435 |
| <u>3.9</u> | A | $[\text{Cu}(\text{HL}^8)\text{Cl}_2]_2$ | 3195 ср | 3062 сл | 1565 с | 1449 с | 1252 сл | 1140 сл | 960 д.с | 760 с 742 с | 1606 |
| | B | | 3195 ср 3145 ср 3095 ср | 3060 сл | 1565 д.с 1494 ср | 1450 с 1416 д.с 1386 с | 1244 сл | 1143 сл 1091 сл | 963 д.с | 763 с 745 д.с 696 д.с | 2962, 1606, 1507, 1324, 1205, 782 |
| <u>3.10</u> | A | $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2$ | 3155 ср 3085 ср | 3060 сл | 1564 ср 1512 д.с | 1435 с 1392 ср | 1258 д.с | 1177 с | 963 с | 742 с | 2985, 2875, 1475, 1147, 1085, 1042, 1005, 921, 815 |
| | B | | 3140 ср | 3065 сл | 1560 ср 1510 ср | 1324 с | 1250 ср | 1186 ср | 965 с | 760ср 746 с | 1145 |
| <u>3.11</u> | A | $[\text{Cu}(\text{HL}^{10})\text{Cl}_2]_2$ | 3235 сл 3225 ср | 3145 ср | 1560 ср 1514 с | 1475 ср 1305 с | 1215 ср | 1175 ср 1140 ср | 960 ср | 750 с | 3350, 1608, 1320, 440 |
| | B | | 3250 ср 3220 ср | 3145 ср 3100 ср | 1560 ср 1514 с | 1480 ср 1305 ср | 1220 сл | 1175 ср | 960 ср 803 сл | 765 ср 750 с | 3350, 1608, 1320 |
| <u>3.12</u> | A | $[\text{Cu}(\text{HL}^{11})\text{Cl}_2]_2$ | 3250 ср | 3075 сл | 1552 с | 1486 с 1440 с | 1235 сл | 1145 ср | 961 дс 820 с | 740 с 725 ср | 3350, 1608, 1390, 630 |
| | B | | 3135 сл | 3065 сл | 1552 с | 1486 д.с 1440 с 1324 ср | 1240 сл | 1145 ср 1080 ср | 961 д.с 820 с | 740 с | 1608, 1592, 725, 492 |

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

Наведені в табл. 3.5 фізико-хімічні властивості отриманих координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ 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 у ацетоні, метанолі та інших органічних розчинниках. Раніше у роботах [1, 9] відмічались переваги прямого синтезу координаційних сполук у порівнянні з традиційним. Вихід координаційних сполук 3.4–3.12 (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 (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 $\text{C}=\text{S}$.

Грунтовна 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 $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (табл. Г.1 – Г.3, додаток Г), 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. 3.3) являє собою біядерний комплекс 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.

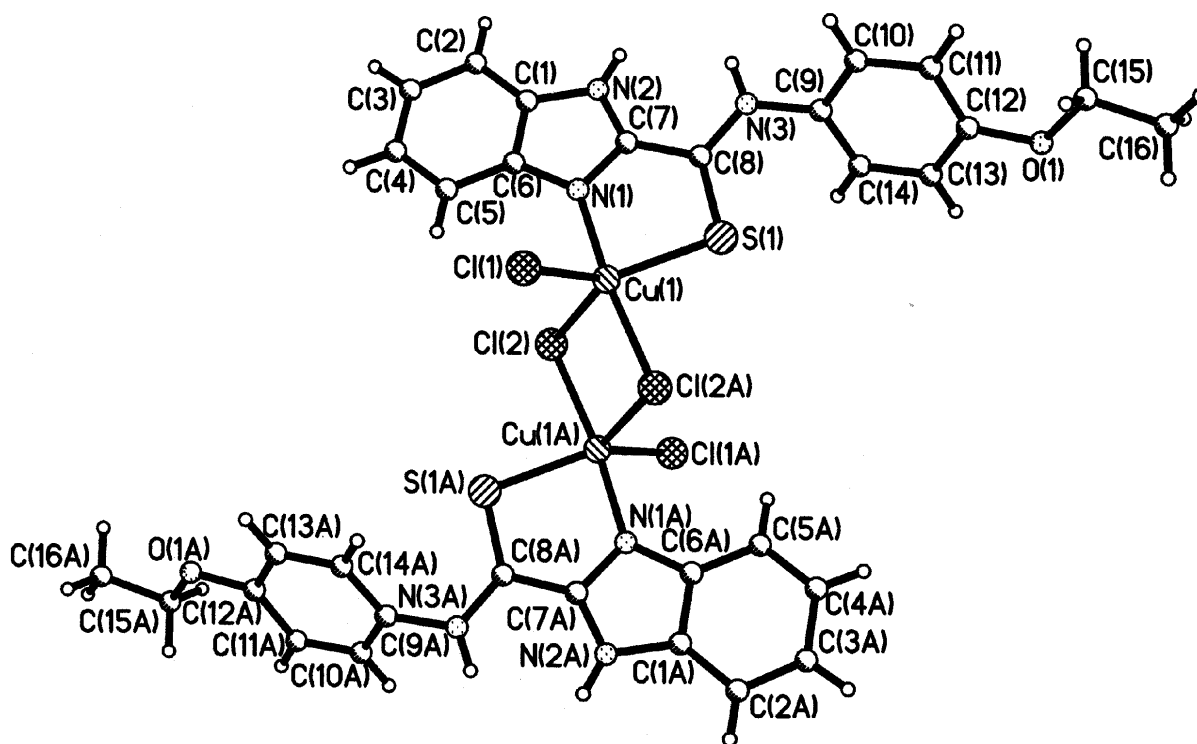


Рис. 3.2. Молекулярна будова комплексу $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

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)°

Біядерний 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 $-0,028(1)\text{Å}$).

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°).

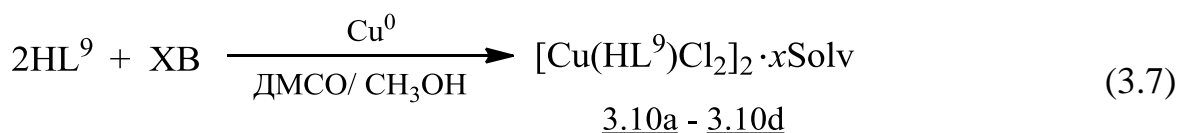
Довжина зв'язку N(1)–C(7) бензімідазольного фрагменту 1,341(7) Å наближена до середнього значення довжини подвійного зв'язку карбон – нітроген (1,339 Å) [10]. У той же час зв'язок C(8)–S(1) (1,632(6) Å) дещо коротший у порівнянні з типовими значеннями для подвійного зв'язку C=S (1,671 Å), довжини інших 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 протондонорних розчинників не дозволяє отримати прямим синтезом координаційні сполуки [Cu(HL)Hal₂]₂ · xSolv з прийнятним виходом. Означені координаційні сполуки можуть бути отримані з високим виходом (92 % мас., табл. 3.4) в агресивному середовищі лише за великого надлишку мінеральної кислоти в продовж 5,3–11,0 годин. У зв'язку з вищезазначеними 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 вищенаведених робіт нами досліджено окиснення металевої міді в розчинниках різної природи в присутності заміщених тіоамідів. Як окисники системи досліджувались хлорвмісні вуглеводні (XB) та кисень повітря. Таким чином, в цьому підрозділі нами досліджена нова система отримання координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ методом прямого синтезу за загальною схемою:



XB: CCl_4 , CHCl_3 , C_2HCl_5 , $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$; Solv: ДМСО, CH_3OH ; $x = 0 \div 2$

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°C , 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 $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ (3.10a–3.10d) на першій стадії наведено в табл. 3.7, на другій стадії – в табл. 3.8.

Таблиця 3.7

Умови синтезу координаційних сполук купруму(II) загальної формули

$[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ (перша стадія)

| Сполука | Розчинник, % | Час τ , год | Темпе- ратура t , $^\circ\text{C}$ | Стехіометричне співвідношення реагентів |
|---------|--|---------------------|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 3.10a | CCl_4 , 80 % + ДМСО, 20 % | 1,5 1,5 | 20 25 | $v(\text{HL}^9)/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{CCl}_4)/v(\text{Cu}^0) = 5,0$; $v(\text{ДМСО})/v(\text{Cu}^0) = 0,65 \div 1,0$; $v(\text{CCl}_4)/v(\text{ДМСО}) = 1,0$ |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------|--|------------|----------|---|
| <u>3.10b</u> | CHCl ₃ , 80 % + ДМСО, 20 % | 1,3 1,5 | 20 25 | $v(\text{HL}^9)/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{CHCl}_3)/v(\text{Cu}^0) = 27,0$; $v(\text{ДМСО})/v(\text{Cu}^0) = 73,0 \div 1,0$; $v(\text{CHCl}_3)/v(\text{ДМСО}) = 1,0$ |
| <u>3.10c</u> | C ₂ HCl ₅ , 80 % + ДМСО, 20 % | 1,0 | 25 | $v(\text{HL}^9)/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{C}_2\text{HCl}_5)/v(\text{Cu}^0) = 5,0$; $v(\text{ДМСО})/v(\text{Cu}^0) = 0,5 \div 1,0$; $v(\text{C}_2\text{HCl}_5)/v(\text{ДМСО}) = 1,0$ |
| <u>3.10d</u> | <i>t</i> -C ₄ H ₉ Cl, 80 % + ДМСО, 20 % | 1,5 1,5 | 20 25 | $v(\text{HL}^9)/v(\text{Cu}^0) = 1,0$; $v(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{Cl})/v(\text{Cu}^0) = 28,0$; $v(\text{ДМСО})/v(\text{Cu}^0) = 56,0 \div 1,0$; $v(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{Cl})/v(\text{ДМСО}) = 1,0$ |

Таблиця 3.8

Умови синтезу координаційних сполук купруму(II) загальної формули

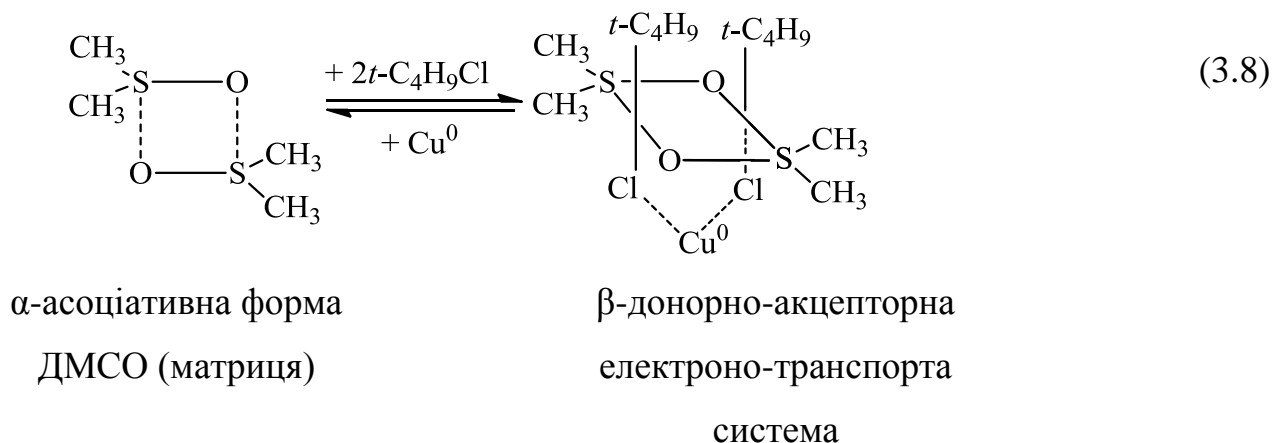


| Сполука | Розчинник, % | Час τ, год | Темпе- ратура <i>t</i> , °C | Стехіометричне співвідношення реагентів | Загаль- ний час реакції, год | Вихід, % |
|--------------|-------------------------|---------------|-----------------------------------|--|---------------------------------------|-------------|
| <u>3.10a</u> | CH ₃ OH, 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 ₃ OH, 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 ₃ OH, 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 ₃ OH, б/в | 0,5 | 50–60 | $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 7,0$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{Cl} +$ $\text{ДМСО}) = 1,0 \div 1,0$ | 3,5 | 83 |

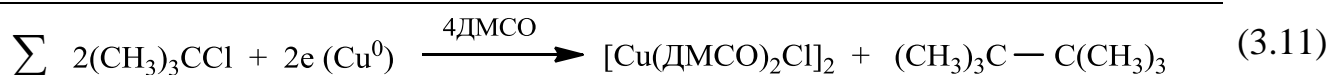
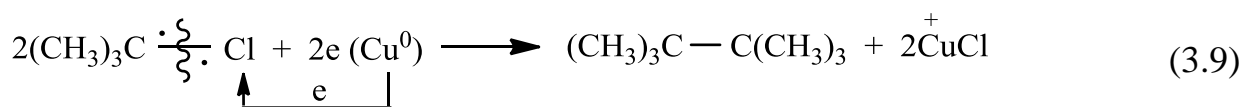
При цьому, наприклад, сполуку 3.10d отримували з використанням двостадійної окиснювальної системи:

- 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 $\text{Thio}(\text{HL}^9) - t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{ДМСО}/\text{CH}_3\text{OH}$.

Розчинення металеві міді під дією, окиснювальної 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 їх хімічними перетвореннями на матричній поверхні:

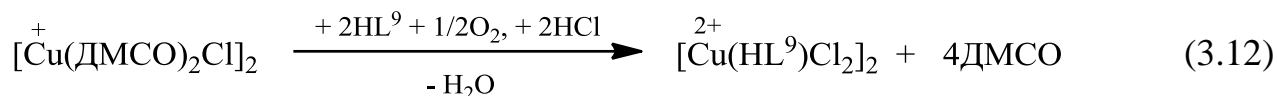


Реакція (3.11) – I стадія – проходить впродовж 3,0 год за кімнатної температури в розчині органічних речовин $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} : \text{ДМСО} = 4 : 1$.

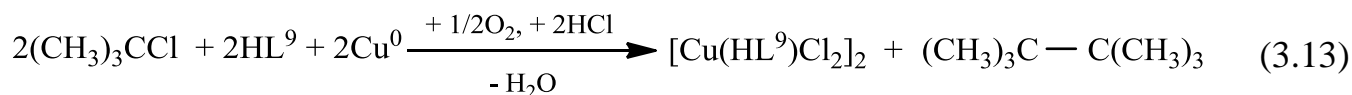
Якщо опиратись на отримані результати і літературні дані [24, 25], то реакцію (3.9) треба розглядати як одноелектронне окиснення металеві міді з наступним

утворенням димерного комплексу $[\text{Cu}(\text{DMCO})_2\text{Cl}]_2$ 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 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 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 їх 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 їх димеризації. Важливим є те, що, використовуючи при цьому дициклогексилфосфін як пастку радикалів, було встановлено, що металеву поверхню покидає лише 4–25 % радикалів, тобто їх 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 більше 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 $[\text{Cu}(\text{DMCO})_2\text{Cl}]_2$ 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 $\text{HL} - \text{DMCO} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{HCl} - \text{O}_2$ за рахунок нагрівання реакційної маси до 60°C протягом 30 хвилин (II стадія). При нагріванні реакційної маси відбувається розпадання КПЗ за схемою [23]: $\text{HL}\cdot - \text{DMCO} \rightarrow \text{HL} + \text{DMCO}$, 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 присутності *t*-C₄H₉Cl:



Із стехіометричних залежностей, що наведені в загальній реакції (3.13), випливає, що вклад хлоридних лігандів у кінцеві координаційні сполуки 3.10a–3.10d рівнозначний: 50 % за рахунок відновлення третинного атома карбону в *t*-C₄H₉Cl і 50 % за рахунок аніона Cl⁻ хлоридної кислоти.

При дослідженні системи Cu⁰ – тіоамід (HL⁹) – ХВ – ДМСО та синтезі координаційних сполук загальної формули [Cu(HL⁹)Cl₂]₂ · xSolv 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 ₂ HCl ₅ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ 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_{пл} (з розкл.) в задовільному інтервалі температур. Склад координаційних сполук 3.10a–3.10d визначали елементним аналізом (табл. 3.10), а їх будову – ІЧ-спектроскопією (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 ν(N–H) тіоамідного фрагмента

(–C(=S)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 (–C(=S)NH–): «В»-смуга 1564–1324 cm^{-1} ; «D»-смуга 1258–1177 cm^{-1} та «Е»-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.), °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 |

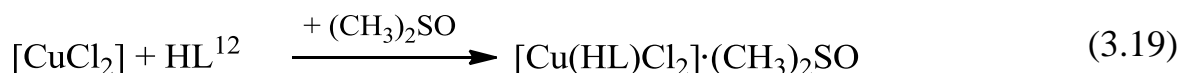
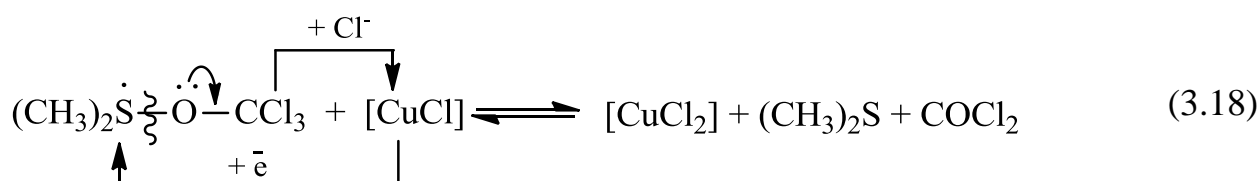
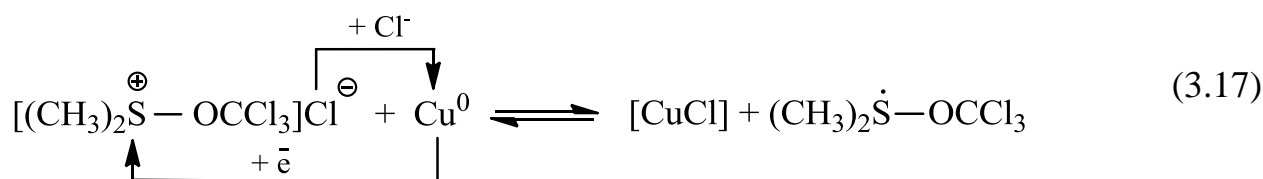
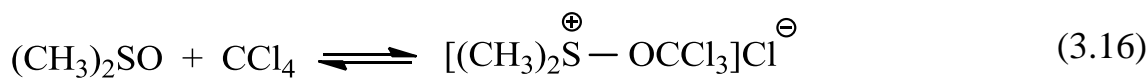
Таким чином, проведеними дослідженнями системи Cu^0 – Thio (HL⁹) – хлорвмісний вуглеводень – ДМСО, що наведені в підрозділі 3.1.3, було встановлено:

– 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;

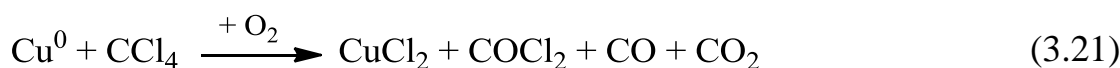
– відповідність отриманих результатів дослідження окиснення металеві міді в присутності хлорвмісних вуглеводнів результатам досліджень подібних систем проведених у низці інших робіт [17–21, 26].

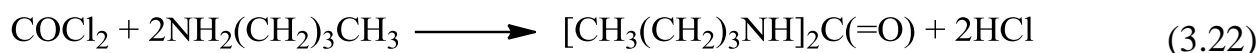
В окиснювальній β -ДАЕТ-системі σ -зв'язок $\text{CCl}_3 \xrightarrow{\sigma} \text{Cl}$ взаємодіє з π -зв'язком $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\overset{\pi}{\text{O}}$, що полегшує перенесення електронів від міді на β -систему та синхронне утворення зв'язку $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}$. Такі окисно-відновні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



3.13

Сумарна реакція (3.20) свідчить, що комплекс 3.13 утворюється в результаті двостадійного окиснення міді: $\text{Cu}^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$ (перша стадія), $\text{Cu}^+ - \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (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 у реакційній масі диметилсульфіду, що утворився в результаті розпадання молекулярного комплексу (схема (3.18)). Вищенаведені 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 $\text{Cu}^0 - \text{CCl}_4 - \text{DMCO}$, де був виділений диметилсульфід та гексахлоретан [25]:



Таким чином, досліджена нами реакція (3.14) супроводжується утворенням комплексу 3.13, побічних продуктів реакції $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, COCl_2 (схеми (3.18), (3.19)), що підтверджується результатами інших робіт (схеми (3.21) – (3.23)) [24, 25], 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 $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot x\text{DMCO}$, ($x = 0, 1$) 3.13, 3.14. Для HL^{12} найбільш характерними є валентні коливання $\nu(\text{N-H})$ середньої інтенсивності гетероциклічного фрагмента $3130, 3040 \text{ cm}^{-1}$ 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 внеском N-H групи; смуги «D» ($\text{C-N} + \text{C=S}$) з більшим внеском C-N групи і смуги «Е» ($\text{C=S} + \text{C-N}$) з більшим внеском C=S групи для сполук HL^{12} , 3.13, 3.14 наведені в методиках їх синтезу. Коливання зв'язку $\nu(\text{N-H})$ координаційних сполук 3.13 (3135 cm^{-1}) і 3.14 (3130 cm^{-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 і 33 cm^{-1} у високочастотну область. Валентні коливання $\nu(\text{C=S})$ «D»-смуги сполук 3.13 і 3.14 зміщуються, відповідно, на 58 та 3 cm^{-1} у порівнянні з «чистим» лігандом. Сильні валентні коливання $\nu(\text{C-N})$ «Е»-смуги сполук 3.13 і 3.14 зміщуються відповідно на 26 і 18 cm^{-1} . Крім цього, лише сполука 3.13 має дуже сильні валентні коливання $\nu(\text{C=O}) 1058 \text{ cm}^{-1}$, 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 їх 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.

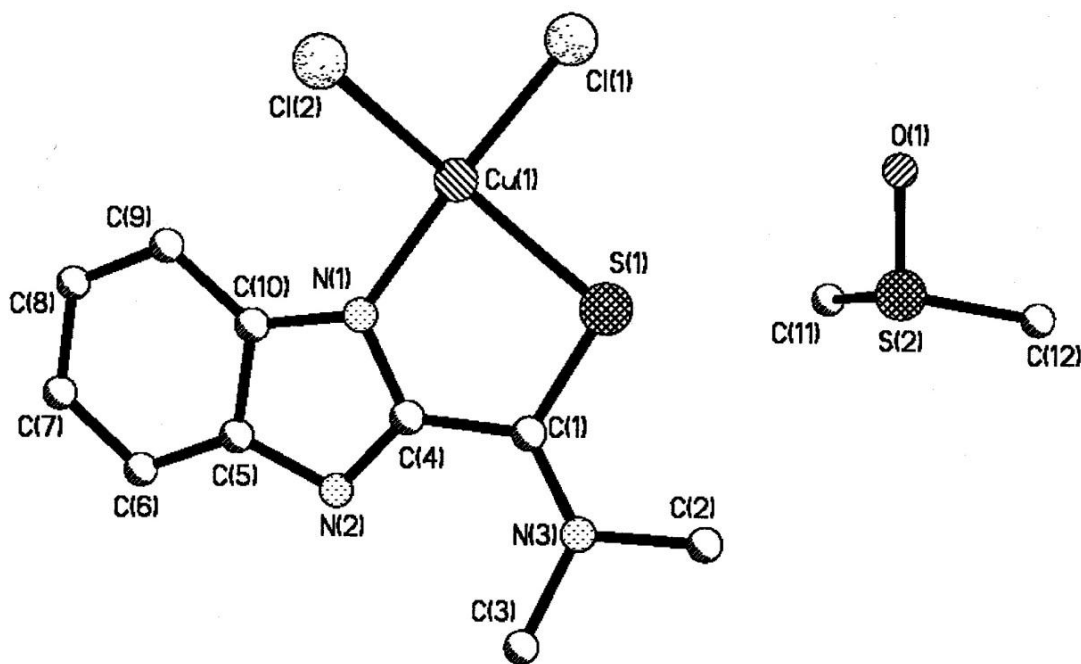


Рис. 3.3. Молекулярна будова комплексу $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$

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(10) 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)°

Кристалічна структура сполуки 3.13 являє собою сольват 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 сульфурі тіоамідного ліганду HL^{12} . Атом купруму має деформовану плоскочватратну координацію. Атоми хлору, нітрогену і сульфурі не лежать в одній площині (кут між лініями $Cl(1) - Cl(2) - N(1) - S(1)$ дорівнює $37,3^\circ$). Наявний біциклічний фрагмент є плоским з точністю $0,01 \text{ \AA}$.

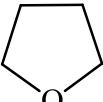
П'ятичленний металоцикл $Cu(1), S(1), C(1), C(4), N(1)$ знаходиться у конформації «конверт». Відхилення атома $S(1)$ від середньокватратичної площини інших атомів складає $0,2 \text{ \AA}$. Тіонна група $S(1)=C(1)$ трохи розвернута стосовно біциклічного фрагмента (торсійний кут $S(1) - C(1) - C(4) - N(1)$ $13,7(8)^\circ$).

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 $C(3) - N(3) - C(1) - C(4)$ $7,5(2)^\circ$), незважаючи на присутність укорочених внутрішньомолекулярних контактів $H(2)...C(3)$ $2,49 \text{ \AA}$ (сума вандерваальсових радіусів $2,87 \text{ \AA}$ [30] і $H(2)...H(3A)$ $1,87 \text{ \AA}$ ($2,32 \text{ \AA}$)).

3.2. Вплив природи органічного розчинника на утворення комплексів купруму(II) в системі $Cu^0 - Thio(HL^3) - O_2 - Solv$

Раніше встановлено [31], що використання полярних апротонних розчинників сприяє збільшенню виходу координаційних сполук перехідних 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 цілій низці робіт встановлено екстремальну залежність швидкості окиснення металів від донорних чисел апротонних розчинників, тобто $W = f(DN_{SbCl_5})$ [32, 34, 37, 38]. У роботах [39–41] показано, що величина адсорбції різних органічних сполук, до яких належать і органічні розчинники, що наведені в табл. 3.11, на металевих та оксиднометалевих поверхнях мають також екстремальну залежність від їх резонансних потенціалів, тобто $W = f(I_r)$.

Фізико-хімічні характеристики апротонних органічних розчинників

| Апротонний розчинник | | ε | μ, D | DN _{SbCl₅} , 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 ₆ H ₆ | 2,28 | 0,00 | 0,42 | [43] |
| Хлористий метилен | CH ₂ Cl ₂ | 8,90 | 1,50 | 4,19 | [42] |
| Ацетонітрил | CH ₃ –C≡N | 37,50 | 3,50 | 59,02 | [43] |
| 1,4-Діоксан | O(CH ₂ CH ₂) ₂ O | 2,20 | 0,40 | 61,96 | [43] |
| Ацетон | CH ₃ C(=O)CH ₃ | 20,70 | 2,70 | 71,15 | [43] |
| Етилацетат | CH ₃ C(=O)OC ₂ H ₅ | 6,00 | 1,85 | 71,57 | [43] |
| Діетиловий етер | C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ | 4,20 | 1,25 | 80,36 | [42] |
| Тетрагідрофуран |  | 7,40 | 1,70 | 83,71 | [42] |
| Диметилформамід | (CH ₃) ₂ NC(=O)H | 36,70 | 3,82 | 111,33 | [43] |
| Диметилсульфоксид | (CH ₃) ₂ S=O | 48,90 | 3,90 | 124,73 | [43] |
| Піридин | C ₅ H ₅ N | 12,30 | 2,20 | 138,12 | [43] |
| Гексаметилфосфортриамід | O=P[N(CH ₃) ₂] ₃ | – | – | 162,40 | [43] |

Таким чином, можна стверджувати, що швидкість розчинення металів або утворення їх координаційних сполук у середовищі апротонних розчинників визначається їх донорною силою (DN_{SbCl_5}) та резонансним 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. У 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 вищезазначених адсорбційних та сольватаційних процесів у 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 за Коппель-Пальмом, 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 їх включення в рівняння (3.24);

δ^2 – квадрат параметра розчинності Гільдебрандта;

σ – радіус Ван-дер-Вальса для вільної молекули ліганду;

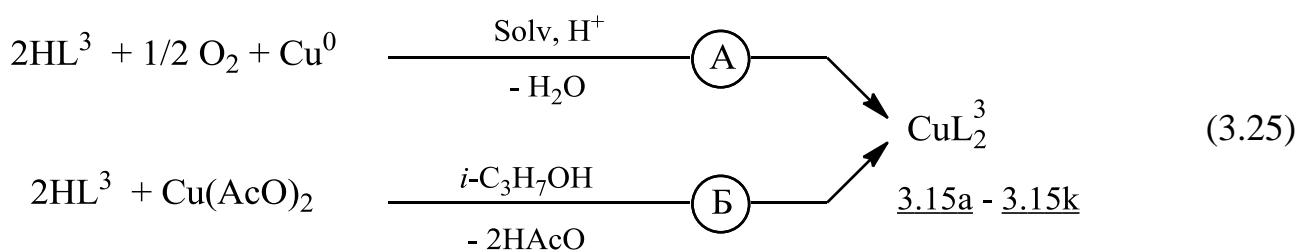
a , b , c , d , e – коефіцієнти пропорційного вкладу відповідних параметрів середовища, що, ймовірно, відповідають параметрам окисника, який найбільше впливає на хід реакції.

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 у дослідженій системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio} - \text{Solv}$. Так, у 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 металевої міді та на вихід відповідних координаційних сполук в присутності тіоамідних лігандів раніше не проводились. У 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 годин 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 ~ 75 °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 вищезазначеними апротонними розчинниками (табл. 3.12).

Таблиця 3.12

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

| Сполука | Температура t , °C | Час τ , год | Стехіометричне співвідношення реагентів | | | Розчинник | | Вихід, % |
|--------------|-------------------------|------------------------|--|-------------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------|-------------|
| | | | $v(HL^3)/$ $v(Cu^0)$ | $v(Solv)/$ $v(Cu^0)$ | $v(HOAc)/$ $v(Cu^0)$ | 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 | діетило- вий 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 їх будову – ІЧ-спектроскопією (табл. 3.14).

Таблиця 3.13

Фізико-хімічні властивості координаційних сполук 3.15a–3.15k

| Сполука | Колір | T _{пл} (з роклад.), °C | Знайдено, % | | | Брутто- формула | Розраховано, % | | | Вихід, % |
|--------------|----------------------|---------------------------------------|-------------|-------|-------|---|----------------|-------|-------|-------------|
| | | | N | S | Cu | | N | S | Cu | |
| <u>3.15a</u> | – | 202–209 | – | – | – | $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}$ | 11,43 | 13,08 | 12,97 | сліди |
| <u>3.15b</u> | коричневий | 203–207 | 11,17 | 12,61 | 12,55 | $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}$ | 11,43 | 13,08 | 12,97 | 9,0 |
| <u>3.15c</u> | коричневий | 203–210 | 11,02 | 12,74 | 12,87 | $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}$ | 11,43 | 13,08 | 12,97 | 13,0 |
| <u>3.15d</u> | коричневий | 205–209 | 11,28 | 12,59 | 12,61 | $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}$ | 11,43 | 13,08 | 12,97 | 12,0 |
| <u>3.15e</u> | коричневий | 205–207 | 11,37 | 13,01 | 12,51 | $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}$ | 11,43 | 13,08 | 12,97 | 14,0 |
| <u>3.15f</u> | темно- бордовий | 205–210 | 10,97 | 12,84 | 12,73 | $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}$ | 11,43 | 13,08 | 12,97 | 44,0 |
| <u>3.15i</u> | бордовий | 209–211 | 11,35 | 12,15 | 12,84 | $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}$ | 11,43 | 13,08 | 12,97 | 89,0 |
| <u>3.15k</u> | темно- коричневий | 203–210 | 11,15 | 12,80 | 12,77 | $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}$ | 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 дрібнокристалічними осадами коричневого або бордового кольору із задовільним, як для координаційних сполук, інтервалом T_{пл} (з роклад.), який складає 202–211 °C, та задовільною відтворюваністю при визначенні їх 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 CuN_2S_2 . 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 cm^{-1} , що вказує на депротоновану форму

тіоамідного ліганду, що входить до складу хелату CuL_2^3 . Валентні коливання тіоамідної групи («В»-, «D»- та «E»-смуги) наведені в табл. 3.14. Утворення координаційних сполук CuL_2^3 та $\text{Cu}(\text{HL}^3)\text{Cl}_2$ супроводжується незначним зсувом валентних коливань зв'язку $\nu(\text{C}-\text{N})$ («В»-смука), відповідно на 40 та 25 см^{-1} у високочастотну область у порівнянні із некоординованим тіоамідним лігандом HL^3 . Чутливими до комплексоутворення є також валентні коливання зв'язку $\nu(\text{C}=\text{S})$ («D»-смука): для комплексу CuL_2^3 (3.15b–3.15k) високочастотний зсув у порівнянні з HL^3 складає $\approx 170\text{ см}^{-1}$, тоді як для комплексу $\text{Cu}(\text{HL}^3)\text{Cl}_2$ лише 70 см^{-1} . Отримані дані щодо встановлення 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 | $\nu(\text{N}-\text{H})$ | «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 1540ср | 1490с 1440д.с | 1270ср 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; ср – середня; сл – слабка.

Необхідно 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.

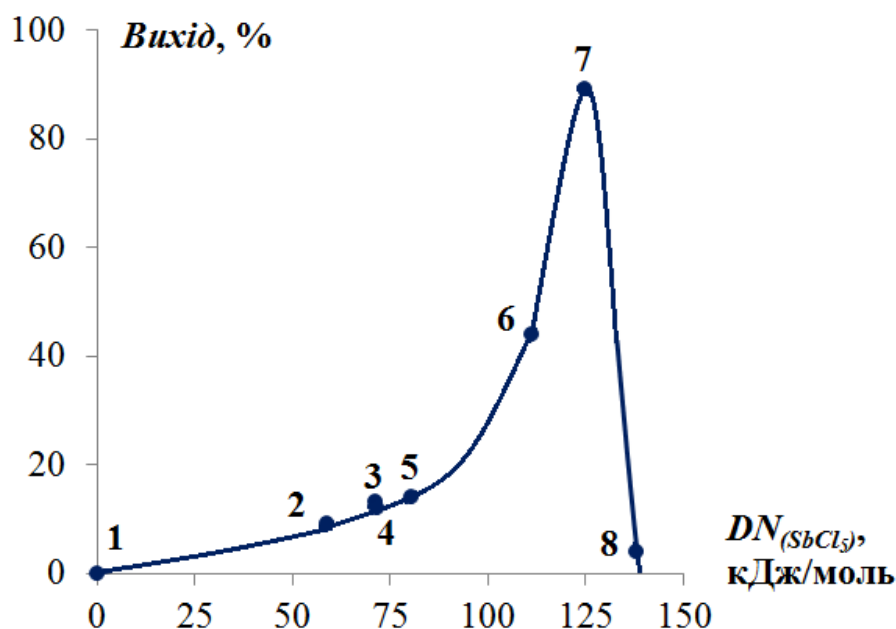
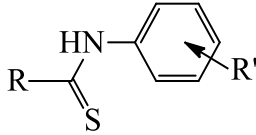
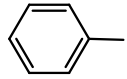
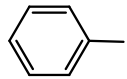
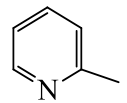
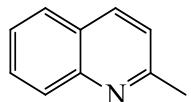
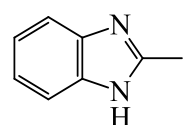


Рис. 3.4. Залежність виходу координаційних сполук 3.15a–3.15k в системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^3) - \text{O}_2 - \text{Solv}$ від донорних чисел досліджених апротонних розчинників при 25 °С: 1 – бензол; 2 – ацетонітрил; 3 – ацетон; 4 – етилацетат; 5 – діетиловий етер; 6 – ДМФА; 7 – ДМСО; 8 – піридин

Раніше також був встановлений подібний екстремальний характер залежності швидкості окиснення металевої 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 вибірковий характер адсорбції на металевих

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

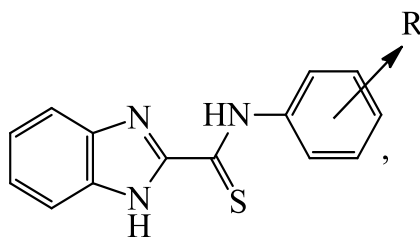
| Умовне позначення |  | | pK_a | $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$, вихід, % | | Література |
|-------------------|---|--------------------|--------|---|-------------------|------------|
| | R | R' | | прямий метод | традиційний метод | |
| HL ¹ |  | 4-CH ₃ | 10,81 | – | 85 | [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 їх стійкість у розчинах реакційної маси в першу чергу буде залежати від величини хелатного ефекту, що має місце при утворенні таких координаційних сполук. У випадку можливого утворення чотиричленного циклу (ліганди HL¹, HL²) хелатний ефект суттєво менший, ніж при утворенні п'ятичленного циклу (ліганди HL³, HL⁶, HL⁸). 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 їх основними властивостями, що утворюють такий ряд: ліганд: HL⁶ > HL⁸ > HL³ > HL¹ ≈ HL², 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 ЖМКО. При цьому катіон купруму (Cu^+ , Cu^{2+}) виступає як м'яка (Cu^+) або середня кислота (Cu^{2+}), а тіоамідний ліганд з N,S-координаційними центрами, як жорстка (N) – м'яка (S) основа 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 встановлена залежність виходу кінцевих сполук купруму(II) загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ (табл. 3.5) від впливу замісників в N-арильному фрагменті на їх основні властивості в ряду: $\text{HL}^7 > \text{HL}^{10} > \text{HL}^{11} > \text{HL}^9 > \text{HL}^8$

| 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 електродонорних 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 їх 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 в значній мірі залежить від природи тіоамідного ліганду. В першому приближенні використання принципу ЖМКО дає можливість удосконалити метод прямого синтезу координаційних сполук з урахуванням 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 електрона 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 $\text{Cu} - \text{Thio} - \text{Ox} - \text{Solv}$ 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 °С; 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 °С; 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 °С; 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 $\nu(\text{Cu}^0)/\nu(\text{Thio}(\text{HL}^3)) = 1,0$; $\nu(\text{HAcO})/\nu(\text{Cu}^0) = 30,0$;

$v(\text{DMCO})/v(\text{Cu}^0) = 70,0$; час реакції 1,5–3,5 год за температури 25 °С; 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 $v(\text{Cu}^0)/v(\text{Thio}(\text{HL}^9)) = 1,0$; $v(\text{ХВ})/v(\text{Cu}^0) = 5,0\div 28,0$; $v(\text{DMCO})/v(\text{Cu}^0) = 0,5\div 73,0$; час реакції 1,1–1,5 год за температури 20–25 °С, на II стадії кисню повітря як окисника в середовищі хлоридної кислоти (HCl): співвідношення $v(\text{HCl})/v(\text{Cu}^0) = 7,0\div 40,0$; $v(\text{CH}_3\text{OH})/v(\text{ХВ} + \text{DMCO}) = 10,0\div 1,0$; час реакції 0,5–1,0 год за температури 50–60 °С; 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 їх стехіометричних співвідношень у реакційному середовищі. Склад та будову синтезованих сполук охарактеризовано сучасними фізико-хімічними методами дослідження.

2. Вивчена система $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^3) - \text{O}_2 - \text{Solv}$ (апротонний розчинник) та встановлена екстремальна 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. Встановлена залежність виходу координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$, синтезованих методом прямого синтезу (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 їх 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.

Основні наукові результати розділу 3 опубліковані в роботах [8, 27, 47, 50, 51–56].

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гарновский А. Д. Прямой синтез координационных соединений из металлов в неводных средах / А. Д. Грановский, Ю. И. Рябухин, А. С. Кужаров // Координац. 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 chem. Scand. – 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 complexes 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 // Координац. 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 диметилформаиде 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. технологии. – 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 химич. – 2000. – Вып. 1. – С. 68–80.
27. Ранський А. П. Синтез алкіламідів гетарил-2-тіокарбонної кислоти та комплексних сполук купрум(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.] // Координац. химия. – 2011. – Т. 37, № 9. – С. 703 – 709.

30. Зефи́ров Ю. В. Сокращенные межмолекулярные контакты и специфические взаимодействия в молекулярных кристаллах / Ю. В. Зефи́ров // 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 металлосодержащих 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 нанесением 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.

50. Хімія тіоамідів. Повідомлення XIII. Прямий синтез трис-[2-(N, N-диметилтіокарбамоїл)бензімідазолято-1]кобальту(III) / [Н. О. Діденко, А. П. Ранський, О. В. Штеменко, Л. О. Соколова] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С. 23–26.

51. Ranskiy A. Synthesis of heterocyclic thioamides and based on them copper(II) coordination compounds / A. Ranskiy, N. Didenko, O. Gordienko // Journal Chemistry and Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11, № 1. – P. 11–18.

52. Діденко Н. О. Прямий синтез комплексів з нульвалентного Кобальту та органічних сполук / Н. О. Діденко, А. П. Ранський // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2014. – № 2. – С. 11–20.

53. Ранський А. П. Транс-ефект і структурні перетворення в квадратно-площинних тіоамідних комплексах / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2015. – № 2. – С. 22–27.

54. Ранський А. П. Координаційні сполуки кобальту(II) з гетероциклічними тіоамідами / А. П. Ранський, Н. О. Діденко, М. В. Євсєєва // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених в рамках Міжнародного року хімії ООН : тези допов. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, – 2011. – С. 114.

55. Діденко Н. О. Комплексоутворення нульвалентних кобальту та купруму з N,N-діетилдитіокарбаматом натрію в диполярних апротонних розчинниках / Н. О. Діденко, О. А. Гордієнко, А. П. Ранський // Хімія та сучасні технології : VII міжнар. науково-техн. конф. : тези допов. – Дніпропетровськ, 2015. – Т. 1. – С. 97–53.

56. Діденко Н. О. Синтез алкіл-, аріламідів гетарил-2-тіокарбоновоїкислоти та комплексних сполук Купруму(II) на їх основі / Н. О. Діденко, О. М. Господарець, О. А. Гордієнко // Хімічні проблеми сьогодення : дев'ята українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю : збірник тез допов. – Вінниця : ТОВ «Нілан-ЛТД», 2016. – С. 68.

РОЗДІЛ 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 їх фізико-хімічних властивостей та різноманітні галузі їх застосування. При цьому необхідно відмітити такі два основних напрямки їх 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 олів та мастил [6–16] та мастильних композицій спеціального призначення [17];

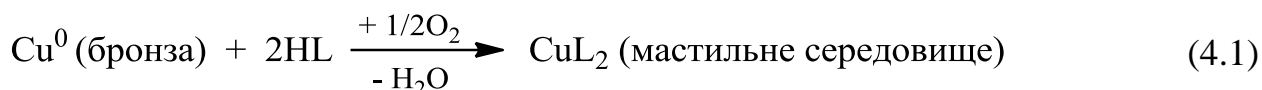
– як нових біологічно активних сполук, зокрема хімічних засобів захисту рослин [18, 19] та потенційних лікарських препаратів [20, 21].

Виходячи із вищезазначеного, в цьому розділі ми наводимо результати досліджень функціональних властивостей синтезованих координаційних сполук купруму(II) як протизношувальних та антифрикційних додатків до індустріальних олів (перший напрямок) та стимуляторів росту деяких сільськогосподарських рослин (другий напрямок).

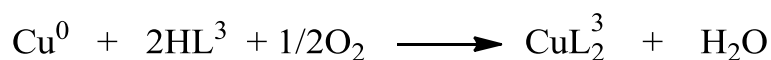
4.1. Прямий синтез координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами у трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива I-20А – сталь 45»

Відомо [22–25], що в парах тертя «бронза – сталь» механічний вплив тертя призводить не лише до зношення їх поверхні, а й 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 триботехнічні характеристики пари тертя «бронза – сталь». Було 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 комплексу 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 у 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 вивчались 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 індустріальної 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 дисертаційної 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». Отримані при цьому дані наведено в табл. 4.1.

Графічна залежність зношення в дослідженій парі тертя від контактного навантаження для різних тіоамідних додатків наведена на рис. 4.1. Досліджені тіоаміди HL¹³–HL¹⁷, до складу яких входять бензгіазольний та амінний –NRR' фрагменти як добавки до оливи І-20А по-різному впливають на протизношувальні властивості досліджених мастильних композицій 1–5. Нами встановлено, що отримані дані в інтервалі контактного тиску 8–16 МПа є найбільш важливими та інформативними.

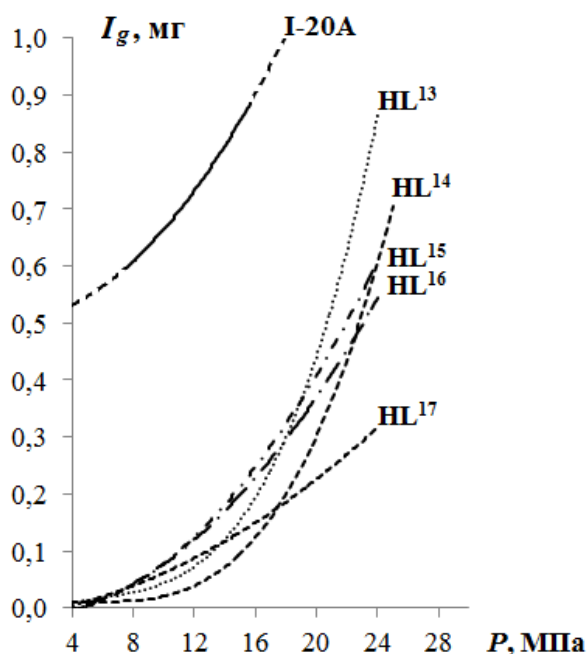
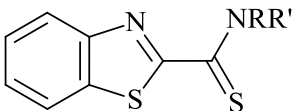


Рис. 4.1. Залежність зношення від контактної навантаження у парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» мастильних композицій з різними тіоамідними добавками ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{ год}$, олива І-20 А)

Таблиця 4.1

Склади мастильних композицій «олива І-20 А + тіоамід» та їх триботехнічні властивості

| Композиція |  | | | Склад композиції, % | | Зношення зразка I_g , мг, при контактному тиску P , МПа | | | | | Коефіцієнт тертя $f_{тр}$ при контактному тиску P , МПа | | | | |
|------------|---|------------------------------------|------------------|---------------------|--------------------|---|-------|-------|-------|---------------------|---|-------|-------|-------|-------|
| | R | R' | позначення | тіоамід | базова олива І-20А | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 |
| 1 | H | C ₆ H ₅ | HL ¹³ | 0,06 | до 100 | 0,043 | 0,088 | 0,133 | 0,495 | 0,850 | 0,023 | 0,024 | 0,025 | 0,029 | 0,032 |
| 2 | CH ₃ | CH ₃ | HL ¹⁴ | 0,06 | до 100 | 0,033 | 0,050 | 0,067 | 0,350 | 0,600 ¹⁾ | 0,025 | 0,026 | 0,027 | 0,051 | 0,080 |
| 3 | (CH ₂ CH ₂) ₂ O | | HL ¹⁵ | 0,06 | до 100 | 0,000 | 0,130 | 0,267 | 0,431 | 0,587 | 0,030 | 0,031 | 0,033 | 0,052 | 0,073 |
| 4 | H | C ₆ H ₄ Cl-4 | HL ¹⁶ | 0,06 | до 100 | 0,000 | 0,128 | 0,250 | 0,388 | 0,525 | 0,033 | 0,050 | 0,067 | 0,066 | 0,064 |
| 5 | H | C ₆ H ₄ Br-4 | HL ¹⁷ | 0,06 | до 100 | 0,000 | 0,093 | 0,180 | 0,235 | 0,300 | 0,057 | 0,058 | 0,059 | 0,057 | 0,055 |
| 6 | – | – | – | базова олива І-20А | | 0,600 | 0,741 | 0,900 | – | – | 0,042 | 0,049 | 0,052 | 0,052 | 0,056 |

Примітка. ¹⁾ Значення отримано при контактному тиску 22 МПа.

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

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

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

Встановлена графічна залежність антифрикційних властивостей досліджених мастильних композицій 1–5 від контактних навантажень наведена на рис. 4.2.

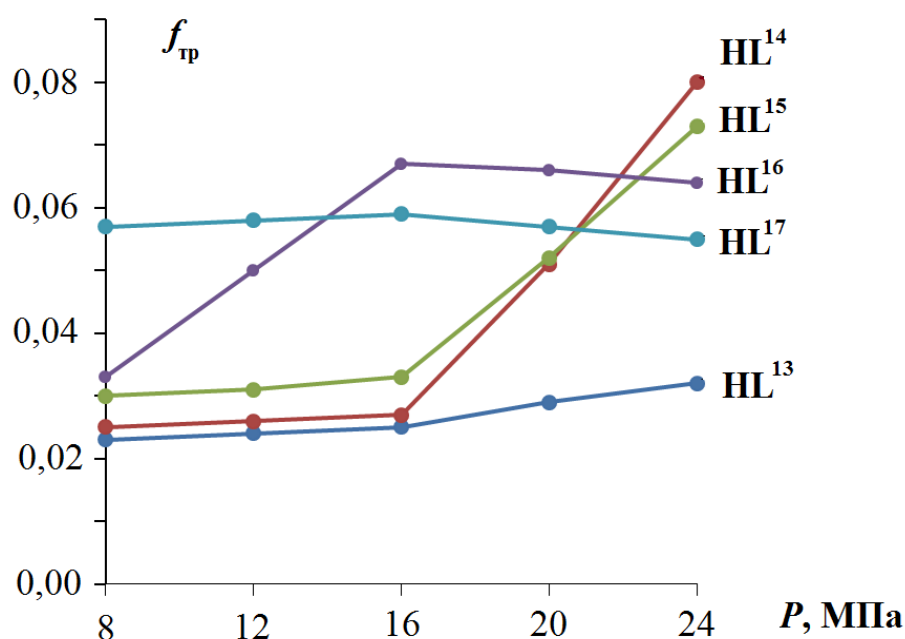


Рис. 4.2. Залежність коефіцієнту тертя від контактної навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» з мастильною композицією «олива I-20А + тіоамід» ($t = 25$ °С, $\tau = 3$ год)

Слід відмітити, що досліджені мастильні композиції на кривих залежності $f_{тр}$ – P мають «критичну» точку перегину, яка дорівнює 16 МПа. До цього значення при

збільшенні контактного навантаження коефіцієнт тертя для всіх композицій 1–5 прямолінійно зростає. Подальше збільшення контактного тиску спричиняє прямолінійне 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 (HL^{16}) та атом бромю (HL^{17}) в N-арильному фрагменті, що пояснює таку аномальну залежність. Зіставлення отриманих протизношувальних та антифрикційних властивостей мастильних композицій (табл. 4.1) показує, що в низці випадків покращення триботехнічних властивостей не збігається з покращенням антифрикційних властивостей, що можна пояснити різними механізмами їх дії в дослідженій парі тертя «бронза – сталь».

Таким чином, встановлено, що додавання до індустріальної оливи I-20A тіоамідів різної будови (мастильні композиції 1–5; табл. 4.1, рис. 4.1 і рис. 4.2) значно покращує їх 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 I-20A.

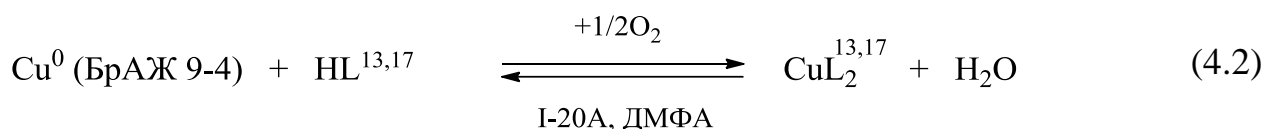
4.1.2. Дослідження трибохімічних систем «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива I-20A – ДМФА – сталь 45» та «бронза БрАЖ 9-4 – хелат Cu(II) – олива I-20A – ДМФА – сталь 45»

Раніше нами в підрозділі 4.1.1 було встановлено, що введення до індустріальної оливи I-20A заміщених тіоамідів суттєво покращує триботехнічні характеристики (I_g , $f_{\text{тр}}$) мастильних композицій, що пояснюється утворенням комплексів загальної формули CuL_2^{13-17} . З метою підтвердження цієї тези нами були досліджені мастильні композиції (табл. 4.2), до складу яких безпосередньо

вводились координаційні сполуки CuL_2^{13} і CuL_2^{17} , отримані традиційним методом, 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-20А;

– підвищував швидкість розчинення металевої міді та утворення комплексів купруму(II) з тіоамідами 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 компонента 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 вказаних 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 й встановити активну роль апротонного розчинника ДМФА, адже подібні дослідження раніше не проводились.

Результати, що були отримані при дослідженні цих систем, наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Склади мастильних композицій «олива І-20А + тіоамід + ДМФА» і «олива І-20А + хелат Cu(II) + ДМФА» та їх протизношувальні властивості

| Композиція | Склад композиції, % мас | | | | Зношення I_g , мг, при контактному тиску P , МПа | | | | |
|------------|----------------------------|---|------|--------|--|-------|-------|-------|-------|
| | тіоамід HL | комплекс CuL ₂ ⁿ | ДМФА | І-20А | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 |
| 1 | HL ¹³ , 0,06 | – | – | до 100 | 0,043 | 0,088 | 0,133 | 0,495 | 0,850 |
| 7 | HL ¹³ , 0,06 | – | 3,0 | до 100 | 0,040 | 0,027 | 0,030 | 0,038 | 0,039 |
| 8 | – | CuL ₂ ¹³ , 0,06 | 3,0 | до 100 | 0,010 | 0,014 | 0,018 | 0,027 | 0,013 |
| 9 | HL ¹³ , 0,03 | CuL ₂ ¹³ , 0,03 | 3,0 | до 100 | 0,024 | 0,034 | 0,026 | 0,041 | 0,034 |
| 10 | HL ¹⁷ , 0,06 | – | – | до 100 | 0,000 | 0,093 | 0,180 | 0,235 | 0,300 |
| 11 | HL ¹⁷ , 0,06 | – | 3,0 | до 100 | 0,035 | 0,022 | 0,011 | 0,032 | 0,030 |
| 12 | – | CuL ₂ ¹⁷ , 0,06 | 3,0 | до 100 | 0,000 | 0,011 | 0,016 | 0,025 | 0,021 |
| 13 | HL ¹⁷ , 0,03 | CuL ₂ ¹⁷ , 0,03 | 3,0 | до 100 | 0,000 | 0,019 | 0,034 | 0,040 | 0,033 |

Результати досліджень залежності зношення від контактного навантаження у парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» мастильних композицій 1, 7–13, що наведені в табл. 4.2, свідчать про таке:

– зміна величини зношення при зміні контактного навантаження у парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» для досліджених мастильних композицій відбувається у вузькому інтервалі значення 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 у 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;

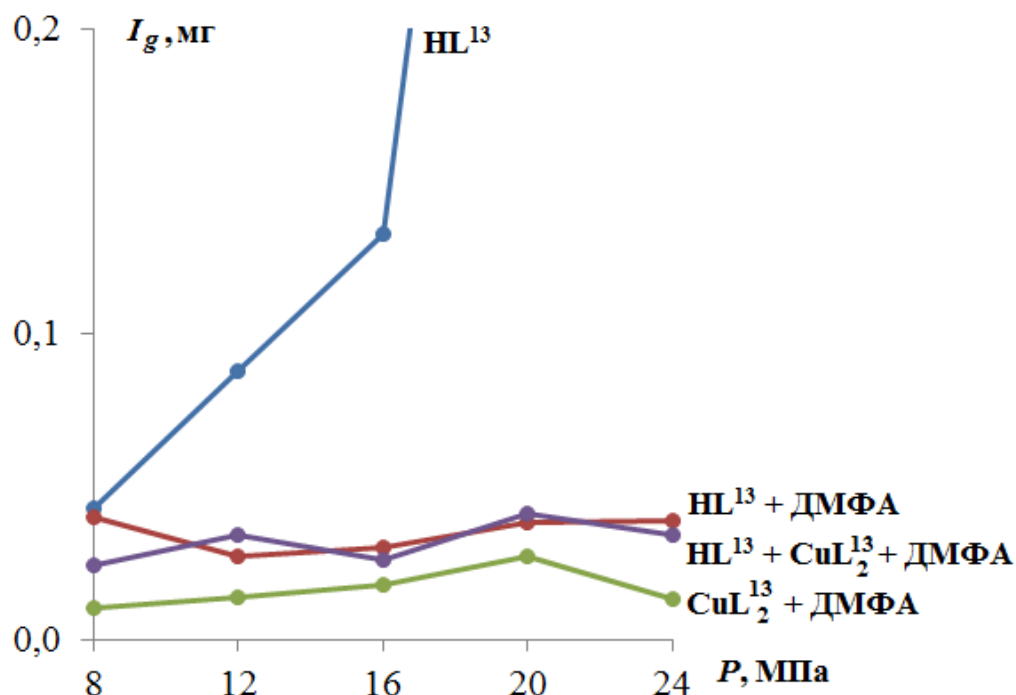


Рис. 4.3. Залежність зношення від контактної навантаження у парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» з мастильними композиціями «олива І-20А + тіоамід HL¹³ + ДМФА» і «олива І-20А + хелат CuL₂¹³»
($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{ год}$)

– близькі значення I_g досліджених композицій 7–13, наприклад, при $P = 16\text{ МПа}$ вказують на те, що діючими речовинами, які забезпечують протизношувальні властивості дослідженої пари тертя, є, безумовно, координаційні сполуки CuL₂¹³ та CuL₂¹⁷, які входять до складу мастильних композицій на базі індустріальної оливи І-20А;

– різниця в значеннях I_g для композицій 1 (HL¹³) і 7 (HL¹³ + ДМФА), (рис. 4.3, табл. 4.2), наприклад, при $P_k = 16\text{ МПа}$ складає 4,4 рази, а для композицій 5 (HL¹⁷) і 11 (HL¹⁷ + ДМФА), (рис. 4.4, табл. 4.2) при такому ж контактному тиску –

16,4 рази, що свідчить про дуже суттєвий вплив апротонного розчинника ДМФА на процес розчинення металеві міді в процесі тертя за раніше наведеною схемою (4.2).

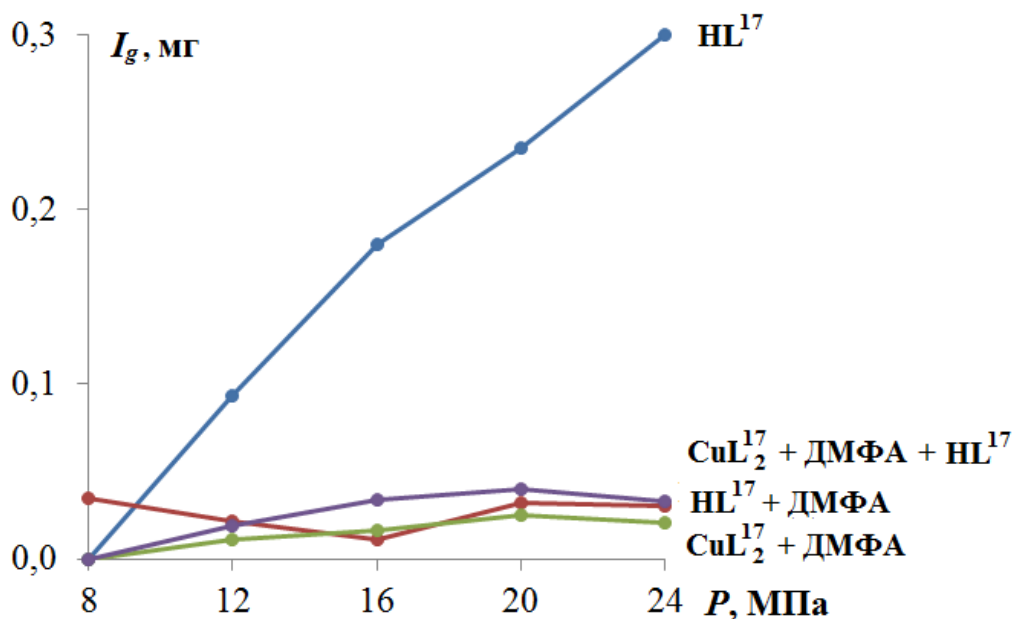


Рис. 4.4. Залежність зношення від контактного навантаження у парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» з мастильними композиціями «олива І-20А + тіоамід HL¹⁷ + ДМФА» і «олива І-20А + хелат CuL₂¹⁷» (t = 25 °С, τ = 3 год)

Таким чином, послідовне ускладнення мастильних композицій 1–5, 7–13 шляхом додавання до базової оливи І-20А тіоамідних комплексонів (HL¹³ – HL¹⁷), метал-хелатів купруму(II) на їх основі (CuL₂¹³, CuL₂¹⁷) та ДМФА дозволило не лише встановити високі протизношувальні властивості досліджених додатків, а й 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 навести таким рядом:

| Додатки до оливи І-20А | I-20А | > | ДМФА | > | HL ¹³ | > | HL ¹³ + ДМФА | > | CuL ₂ ¹³ + 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 протівірусної [38–40], серцево-судинної [41–43] протипухлинної дії [44, 45], а також проявляють пестицидну [46], гербіцидну [47], інсектицидну [48] та фунгіцидну [49] активність.

З метою систематизації та виявлення вибіркової біологічної активності тіоамідів різного заміщення та їх 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 (тіоестер і тіоаніон) з утворенням квадратноплосинної, квадратнопірамідальної, тригональнобіпірамідальної, октаедричної і тетраедричної конфігурації комплексів. У роботі [56] досліджено деякі купрумвмісні біомоделі, що наведені на рис. 4.5.

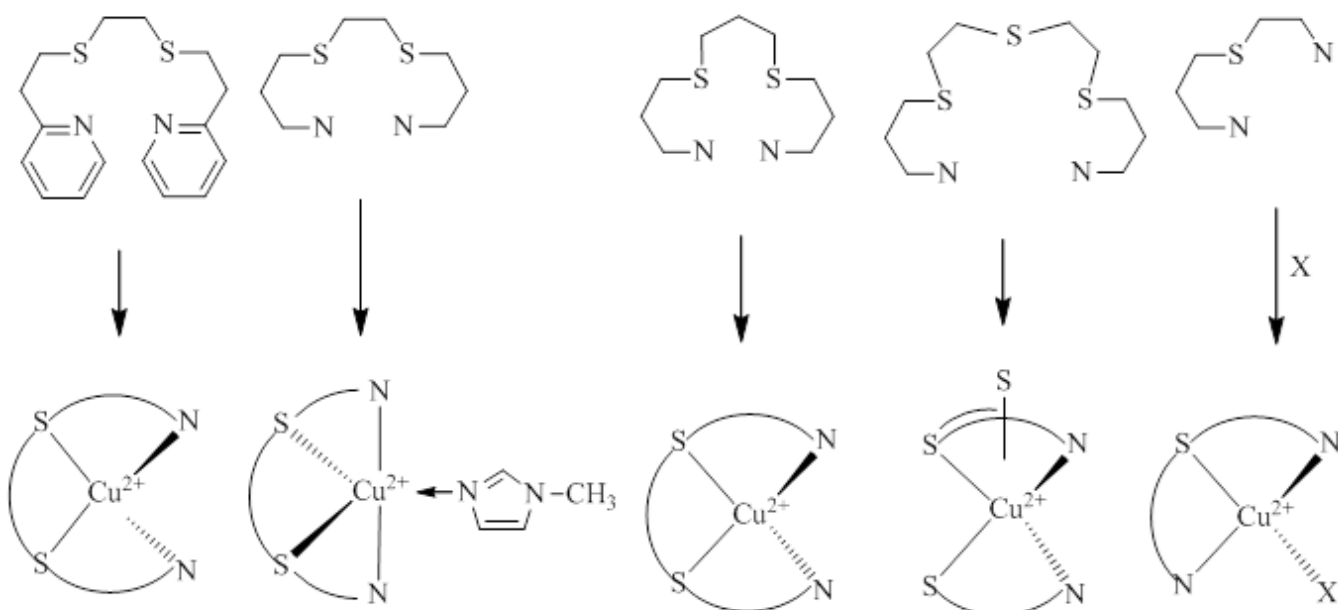


Рис. 4.5. Купрумвмісні біомоделі, що були досліджені в роботі [56]

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 робітах [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].

Аналіз численного фактичного матеріалу у цій галузі, а також особистих доробок дослідження фунгіцидної та бактерицидної активності тіоамідів та їх координаційних сполук дав можливість сформулювати головні фактори направленої 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, їх 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 їх координаційних сполук на свіжих посівах фітопатогенних грибів: *Farasium solani*, *Batrytis cinerea*, *Helmiuthosporium sativum*, а також дослідження бактерицидної активності на тест-об'єкті: бактерія *Xanthomonas maevsearum*. Було встановлено, що фунгіцидна і бактерицидна активність суттєво залежить 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].

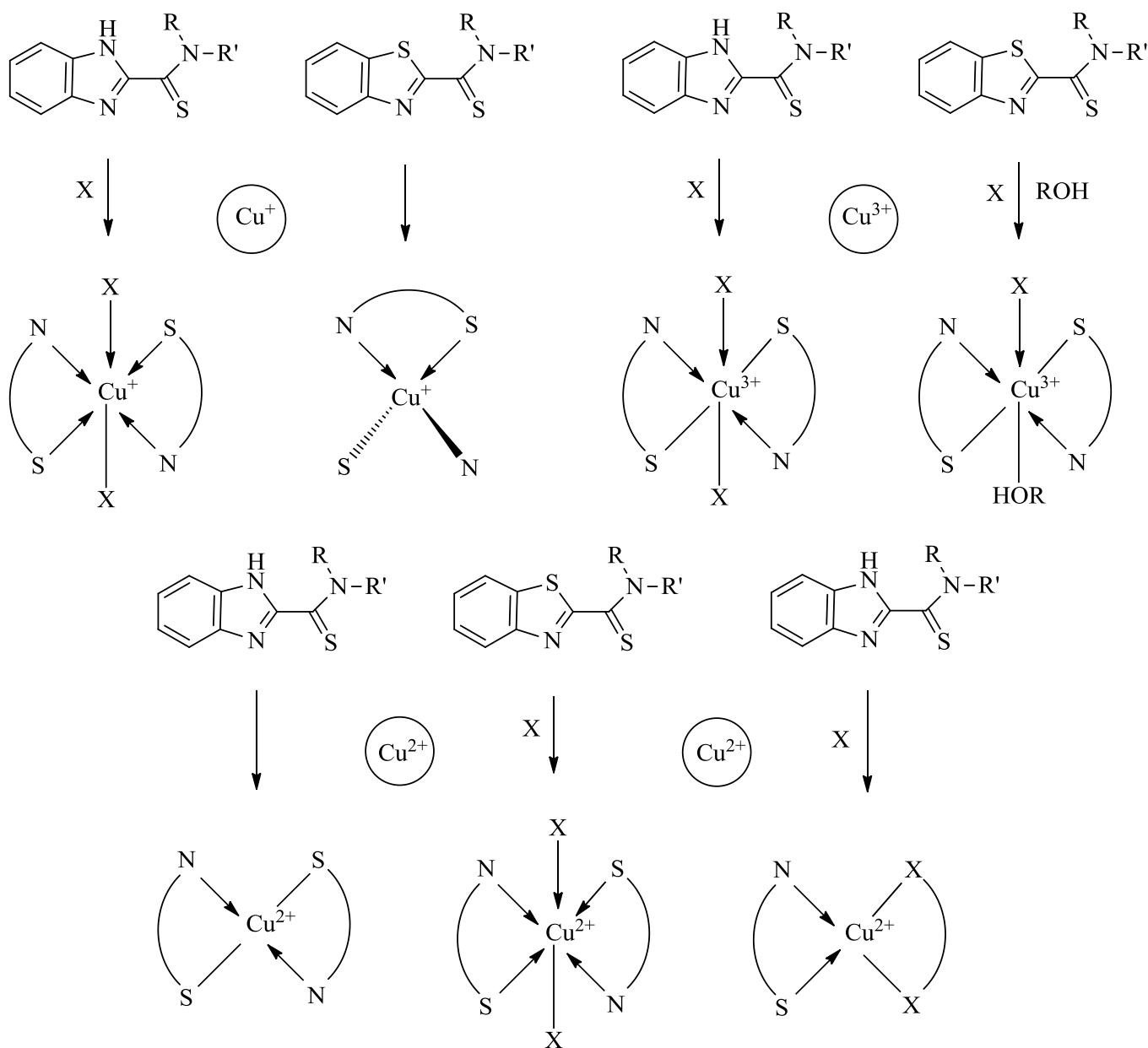


Рис. 4.6. Поліядерні металокомплекси Cu (I), Cu (II) та Cu (III) як низькомолекулярні модельні системи природних ферментів [52]

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 у ряду фундаментальної залежності «будова – властивість» та внести необхідні корективи на стадії їх цілеспрямованої синтезу;

– проведення можливого моделювання і дослідження складних біопроцесів, що проходять у живому організмі, на більш простих і доступних об'єктах «ізолюваного» типу (*in vitro*), з наступним перенесенням отриманих результатів на біопроцеси, що перебігають за участі біометалів у живій клітині (*in vivo*).

З врахуванням вищезазначеного та раніше проведених досліджень пестицидної активності тіоамідів та їх координаційних сполук у цій роботі були досліджені координаційні сполуки купруму(II) на основі тіоамідів різного заміщення як стимулятори росту рослин. Рістрегулюючу активність визначали відповідно до методик, що наведені в розділі 2. При цьому у досліді як еталон використано індоліл-3-оцтову кислоту (ІОК-3), яка застосовується у сільському господарстві як регулятор росту рослин [64]. Для порівняння рістрегулюючої активності чистих тіоамідів з відповідними координаційними сполуками був досліджений п-толуїдид тіобензойної кислоти [65].

Вивчено дію координаційних сполук купруму(II) з депротонованими лігандами на основі ароматичного (N-р-анізілтіобензаміду) [66] та гетероциклічного (N-фенілпіридин-2-карботіоаміду) [67] тіоамідів:

– на схожість насіння пшениці, кукурудзи та соняшнику та масу їх проростків;

– на довжину 2-го міжвузля та приріст сирієї вегетативної маси квасолі;

– на схожість насіння салату сорту «Берлінський».

Встановлено (табл. 4.3), що оптимальною концентрацією, за якої зафіксовані

кращі показники рістрегулюючої дії досліджених сполук на проростки пшениці, кукурудзи та соняшнику, є концентрація 10 мг/л. Слід зазначити, що за цієї концентрації досліджені на рістрегулюючу активність сполуки переважають контрольний зразок, а еталон (ІОК-3) показав кращі результати тільки при дії на насіння кукурудзи (рис. 4.7 а). Рістрегулююча активність, визначена за збільшенням маси проростків при обробці насіння пшениці, кукурудзи та соняшнику тіоамідом (зразок 2), переважає контрольний зразок в 1,08–1,20 рази, а для координаційних сполук (зразки 3, 4) цей показник зріс в 1,09–1,21 рази.

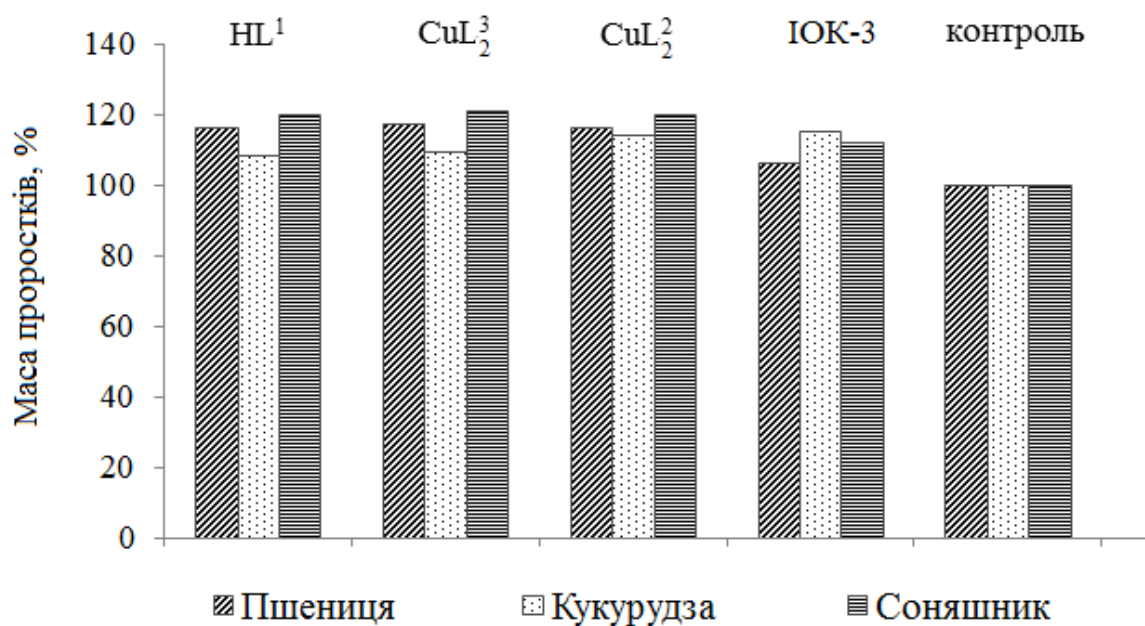
Лабораторна схожість насіння досліджених сільськогосподарських культур підвищилась як у порівнянні з контрольним зразком, так і з еталоном – індоліл-3-оцтовою кислотою та тіоамідом – п-толуїдидом тіобензойної кислоти (рис. 4.7 б).

Таблиця 4.3

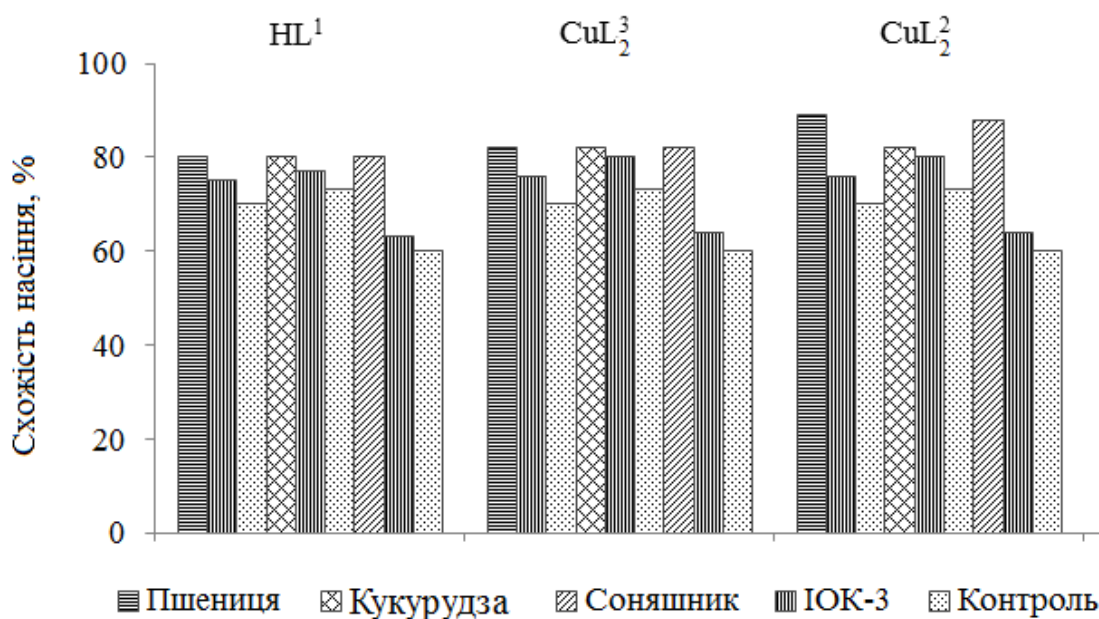
Вплив досліджуваних сполук на схожість пшениці, кукурудзи та соняшнику

| Досліджуваний 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 | ІОК-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 та 4.



а)



б)

Рис. 4.7. Вплив координаційних сполук купруму(II) на збільшення маси проростків (а) і лабораторну схожість насіння (б) пшениці, кукурудзи і соняшнику (концентрація сполук 10 мг/л)

Лабораторна схожість насіння пшениці, кукурудзи і соняшнику при обробці тіоамідом у порівнянні з контролем зростає у 1,10–1,33 рази. Показники проростання насіння при дії на них координаційних сполук перевищують контрольний зразок в 1,12–1,47 раз, а еталон – в 1,08–1,38 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.

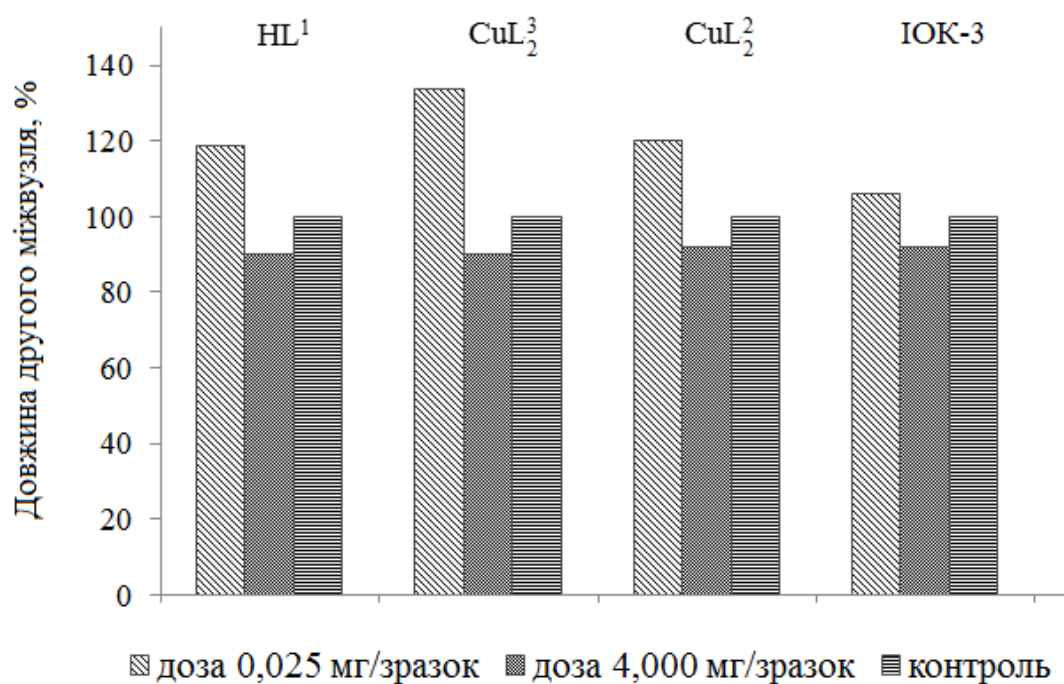
В табл. 4.4 наведені дані щодо дії досліджених сполук на довжину другого міжвузля проростків та збільшення сирі вегетативної маси квасолі. За отриманими результатами встановлено оптимальну дозу препаратів – 0,025 мг/зразок (0,031 кг/га). Обробка проростків квасолі препаратами у дозі 4 мг/зразок (5 кг/га) у порівнянні з контролем практично не вплинула на масу сирі вегетативної маси, що виросла після обробки, і призвела до зменшення довжини другого міжвузля проростків в усіх випадках. При використанні як тіоаміду (зразок 2), так і координаційних сполук (зразки 3, 4) покращуються визначені показники щодо контролю та еталону (рис. 4.8). Так, наприклад, довжина 2-го міжвузля та сирі вегетативної маси квасолі зросли відповідно у 1,19–1,34 та 1,12–1,32 рази стосовно контрольного зразку.

Таблиця 4.4

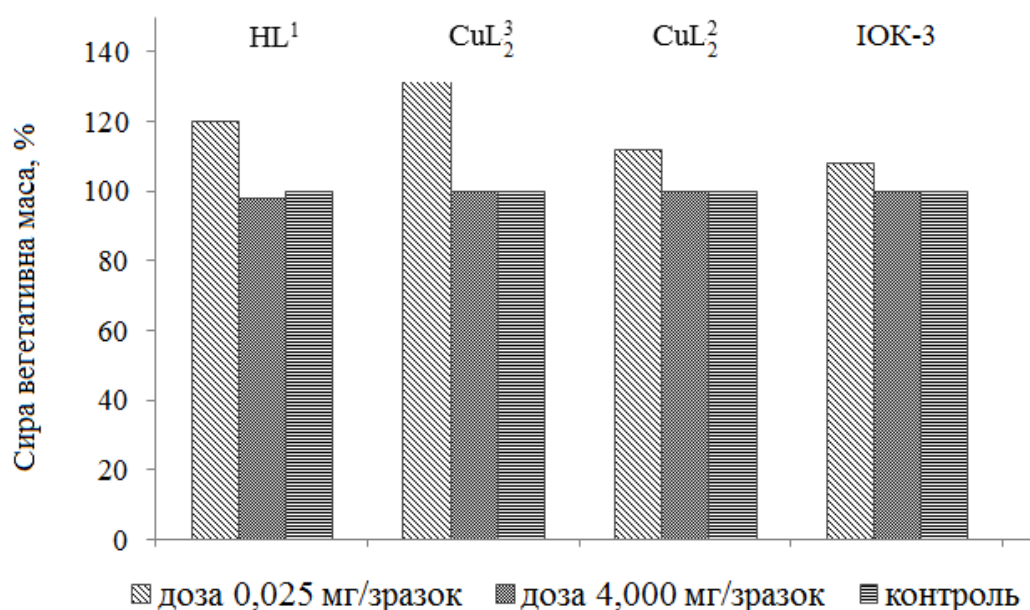
Дія досліджуваних сполук на проростки квасолі

| Досліджуваний 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 ₂ ³ | 4,000 | 90 | 100 |
| | | 0,025 | 134 | 132 |
| 4 | CuL ₂ ² | 4,000 | 92 | 100 |
| | | 0,025 | 120 | 112 |
| 5 | ІОК-3* | 4,000 | 92 | 100 |
| | | 0,025 | 106 | 108 |

Примітка. Дані, отримані при дослідженні зразків 3, 4.



а)



б)

Рис. 4.8. Вплив координаційних сполук купруму(II) на зміну довжини 2-го міжвузля (а) і сирі вегетативної маси (б) квасолі

В табл. 4.5 та на рис. 4.9 наведені дані щодо визначення лабораторної схожості товарного продукту, а саме насіння салату сорту «Берлінський» при їх обробці дослідженими сполуками. При проведенні досліджень використовували розчини з

раніше встановленою оптимальною концентрацією – 10 мг/л.

Таблиця 4.5

Вплив досліджуваних сполук на схожість насіння салату сорту «Берлінський»

| Досліджуваний 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 |
| 8 | ІОК-3* | 10 | 84 | 109 |

Примітка. Дані, отримані при дослідженні зразків 3, 4.

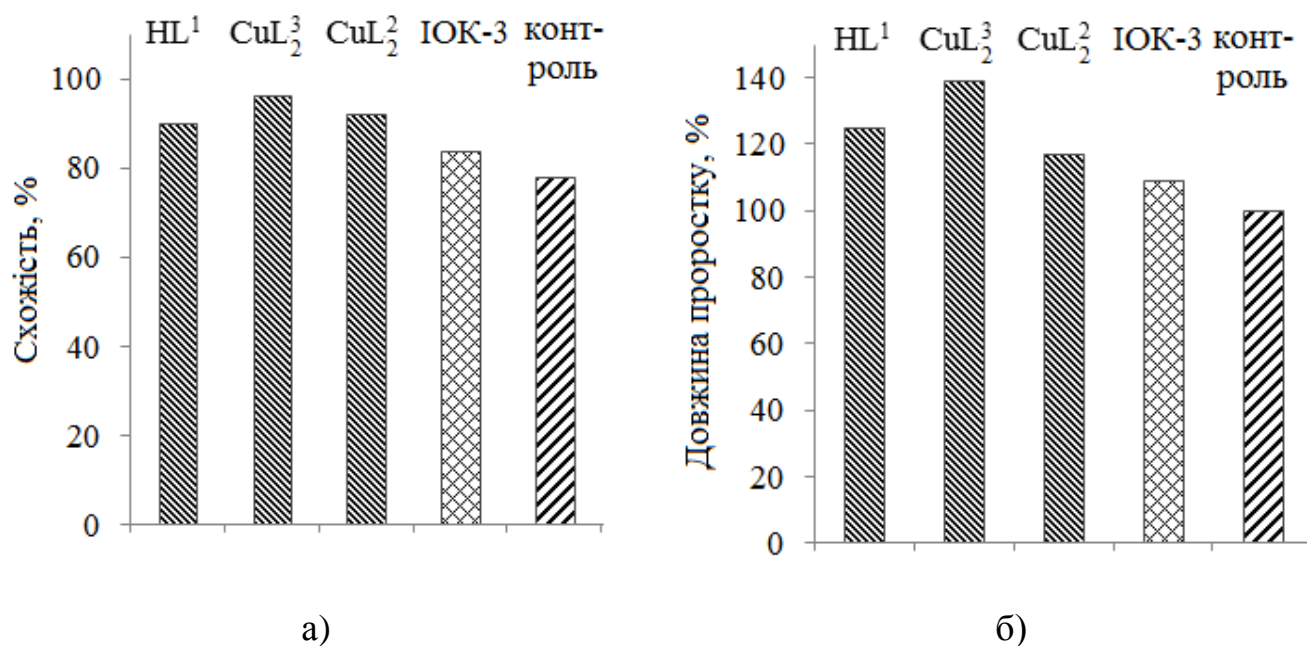


Рис.4.9. Вплив координаційних сполук купруму(ІІ) на схожість насіння (а) і довжину проростка (б) салату сорту «Берлінський» (концентрація сполук 10 мг/л)

Наведені в табл. 4.5 та на рис. 4.9 дані свідчать, що при обробці насіння салату тіоамідом (зразок 2) і координаційними сполуками (зразки 3, 4) покращується схожість та збільшується довжина проростка стосовно контролю і еталону. Так, схожість у випадку використання тіоаміду збільшується у 1,15 рази порівняно з контрольним зразком, а для координаційних сполук цей показник складає 1,18 та

1,23 рази. Схожість насіння салату зростає також і у порівнянні з ІОК-3 та тіоамідом. Така ж закономірність характерна і для збільшення довжини проростків салату. Для тіоаміду зростання складає 1,25 рази стосовно контролю, а для координаційних сполук – 1,17 та 1,39 рази. Обробка насіння салату розчинами, що містять координаційні сполуки купруму(II), також спричинила покращення цього показника у порівнянні з ІОК-3.

В табл. 4.6 подані узагальнюючі результати проведених досліджень дії координаційних сполук купруму(II) на основі тіоамідів на лабораторну схожість насіння та проростки деяких сільськогосподарських рослин.

Таблиця 4.6

Дія координаційних сполук купруму(II) на основі тіоамідів
на схожість насіння та проростки деяких сільськогосподарських культур

| Показник | Зростання (рази) у порівнянні | | |
|---|-------------------------------|------------|------------------|
| | з контро- лем | з ІОК-3 | з тіоамі- дом |
| Схожість насіння пшениці, кукурудзи та соняшнику | 1,10–1,47 | 1,08–1,38 | 1,03–1,11 |
| Енергія проростання насіння пшениці, кукурудзи та соняшнику | 1,03–1,07 | 0,99–1,06 | 1,01–1,04 |
| Маса проростків пшениці, кукурудзи та соняшнику | 1,09–1,20 | 0,94–1,07 | 1,01–1,05 |
| Довжина 2-го міжвузля проростків квасолі | 1,20; 1,34 | 1,13; 1,26 | 1,01; 1,13 |
| Приріст сирої вегетативної маси квасолі | 1,12; 1,32 | 1,04; 1,22 | 0,93; 1,10 |
| Схожість насіння салату сорту «Берлінський» | 1,18; 1,23 | 1,10; 1,14 | 1,02; 1,07 |
| Довжина проростків салату сорту «Берлінський» | 1,17; 1,39 | 1,07; 1,28 | 0,94; 1,11 |

Для порівняння рістрегулюючої активності координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення з координаційними сполуками інших металів того ж класу були додатково синтезовані комплекси кобальту(II) і цинку на основі ароматичних і гетероциклічних тіоамідів, відповідно, CoL_2^8 , $\text{CoL}_2^1 \cdot i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ та ZnL_2^1 [68–70], що містять метали, які також, як і купрум, належать до «біометалів» або «металів життя» [21]. Отримані результати (додаток Б) свідчать

про те, всі досліджені координаційні сполуки покращують посівні якості насіння пшениці, кукурудзи, соняшнику і салату та сприяють формуванню вегетативної маси квасолі та салату у вегетативний період їх розвитку. При цьому досліджені координаційні сполуки купруму(II) дещо поступаються рістрегулюючою активністю сполукам кобальту(II). Так, найкращі результати отримані при використанні:

- CuL_2^3 за збільшенням маси проростків соняшнику;
- CoL_2^8 за покращенням схожості насіння пшениці, кукурудзи, соняшнику та салату сорту «Берлінський»; за збільшенням маси проростків пшениці та кукурудзи; за збільшенням довжини проростків салату сорту «Берлінський»; за збільшенням довжини другого міжвузля та сирієї вегетативної маси проростків квасолі;
- $\text{CoL}_2^1 \cdot i\text{-PrOH}$ за покращенням схожості насіння соняшнику.

Таким чином, проведені дослідження дають можливість стверджувати, що координаційні сполуки купруму(II) на основі ароматичних і гетероциклічних тіоамідів мають добре виражену рістрегулюючу 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 І-20А – тіоамід (HL^{13})» у 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. 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 І-20А + тіоамід HL^{13} + ДМФА», «олива І-20А + хелат CuL_2^{13} + ДМФА», «олива І-20А + тіоамід HL^{13} + хелат CuL_2^{13} + ДМФА» відповідно 0,030, 0,018 та 0,026 мг при $P = 16$ МПа свідчать про те, що у всіх випадках активним протизношувальним додатком до оливи І-20А 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 ріст регулюючу активність при дії на насіння пшениці, кукурудзи, соняшнику, салату та проростки квасолі (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 (додаток Б.2).

Основні результати, наведені в розділі 4, опубліковані у роботах [31, 33, 34, 36, 37, 50–52, 63, 65–71].

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Овчаров В. И. О вулканизационной активности некоторых тиамидов 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 тиамидов / 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 хим. технологии. – № 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 хим. технологии. – 1998. – № 1 – С. 11–12.
6. Химия тиамидов. Сообщение III. Синтез и исследование некоторых тиамидов как присадок к смазочным материалам / [А. П. Ранский, И. Г. Плошенко, А. Г. Панасюк, М. Ю. Вакуленко] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 4 – С. 150–153.
7. Химия тиамидов. 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 хим. 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 хим. технологии. – 2004. – № 4. – С. 42–46.
9. Ранский А. П. Химия тиамидов. Сообщение VI. Аддукты N-алкил-N-арилтиамидов с галогенкарбоновыми кислотами как присадки к промышленным маслам / А. П. Ранский, А. Г. Панасюк // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 2 – С. 139–141.

10. Ранский А. П. Химия тиоамидов. Сообщение VIII. Смешаннолигандные комплексы меди(II) ариламинов бензимидазол-2-тиокарбоновой кислоты как присадки к смазочным маслам / А. П. Ранский, А. Г. Панасюк // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005 – № 5. – С. 47–50.
11. Ранский А. П. Химия тиоамидов. Сообщение X. Синтез медных комплексов алкиламинов 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 хим. технологии. – 2006. – № 4. – С. 36–41.
12. Заявка № 5017953/04 (080540), (СССР), МКИ5 С 10 М 159/18. Смазка для горячего прессования металлов давлением / Б. И. Мельников, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, С. И. Выходцев, В. И. Коляда, Г. А. Иванов. – заявл. 18.12.1991.
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 тиаамидов. Сообщение XI. Синтез и биологическая активность гетероциклических тиаамидов / [А. П. Ранский, А. Г. Панасюк, Л. Н. Щебитченко и др.] // Вопросы химии и хим. 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. Козозей 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 комплексообразующих 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 техн. 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 техн. 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 комплексообразующих 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. – 4 с. Режим доступу до журн. : <https://praci.vntu.edu.ua/index.php/praci/article/view/230/228>.
34. Тиоамиды и их комплексные соединения как присадки к смазочным материалам / [А. П. Ранский, О. А. Гордиенко, Н. А. Диденко и др.] // Проблеми хімотології : 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] // Проблеми хімотології. Теорія 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 antituberculotic 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 antituberculotic 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-phenylthiazolidine 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 С07D 239/54, С07D 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 С07С 233/1, С07С 327/44, С07С 69/618, С07С 57/42, С07С 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 А61К 31/16, С07С 241/00. Taxol enhancer compounds / Коуа Keizo, Sun Lijun, Chen Shoujun, Tatsuta Noriaki. – № 10/193639 ; заявл. 10.07.2002 ; опубл. 13.07.2004.
45. ЕПВ 1424078 МКВ7 А61К 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 994904А1 МКИ6 С07D 403/04, С07D 231/38, А01N 43/56, С07D 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 0418175А2 МКИ5 С07D 261/08, С07D 49/84, А01N 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 Co(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 Co(II)/Co(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.] // Координац. 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-пиразолтиolato]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. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 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. 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. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201404285 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

66. Пат. 93609 Україна, МПК6 А01N 37/18. Біс(N-р-анізидатотіобензойної кислоти)купрум(II), який проявляє властивості стимулятора росту

сіськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О., Панченко Т. І. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201404294 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

67. Пат. 93607 Україна, МПК A01N 37/18, C01G 3/00, A01P 21/00. Біс(N-фенілтіопіколінамідато)купруму(II), який проявляє властивості стимулятора росту сіськогосподарських рослин / Ранський А. П. , Діденко Н. О. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201404290 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

68. Пат. 93611 Україна, МПК A01N 37/18, C01G 51/00, A01P 21/00. Біс(N-p-толуїдато тіобензойної кислоти)кобальту(II), сольватованого ізопропіловим спиртом, який проявляє властивості стимулятора росту сіськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О., Гордієнко О. А. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201404308 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

69. Пат. 93612 Україна, МПК A01N 37/18. Біс(бензімідазол-2-N-феніл)карботіоамідато кобальту(II), який проявляє властивості стимулятора росту сіськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201404310 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

70. Пат. 93605 Україна, МПК A01N 37/18, C01G 9/00, A01P 21/00. Біс(N-p-толуїдато тіобензойної кислоти)цинку, який проявляє властивості стимулятора росту сіськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О., Гордієнко О. А. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201404277 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

71. Ранський А. Синтетичні основи отримання додатків до індустриальних олив із вторинної промислової сировини / А. Ранський, Т. Панченко, Н. Діденко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : VIII міжнар. науково-техн. конф. : збірник тез доповідей. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2016. – С. 29.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене наукове завдання – отримання координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення методом прямого синтезу, дослідження їх фізико-хімічних та функціональних властивостей.

1. Розроблено методики прямого синтезу координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами. Показано, що їх склад і будову можна змінювати залежно від окисника, природи органічного розчинника, тіоаміду та їх стехіометричних співвідношень у реакційній масі. Прямим методом синтезовано 23 координаційні сполуки.

2. Методами елементного аналізу, атомно-абсорбційної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, зустрічного/ традиційного синтезу та рентгеноструктурного аналізу встановлено склад і будову отриманих координаційних сполук.

3. 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 їх основних властивостей;

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

4. 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}) встановлено, що покращення протизношувальних властивостей (I_g) досліджених мастильних композицій визначається утворенням в процесі трибохімічних реакцій координаційних сполук купруму(II). Так, при контактному навантаженні 16 МПа зношення зменшується в 33,3 і 50,0 рази для тіоаміду HL^{13} та комплексу CuL_2^{13} відповідно порівняно з базовою оливою I-20A.

5. Досліджено рістрегулюючу активність координаційних сполук купруму (II) з тіоамідами різного заміщення. Встановлено, що координаційні сполуки CuL_2^3 , CuL_2^2 є перспективними для застосування як регулятори росту деяких сільськогосподарських культур (пшениці, кукурудзи, соняшнику, квасолі, салату).

Додаток А

Список публікацій за темою дисертації

Роботи, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання : монографія / А. П. Ранський, С. В. Бойченко, О. А. Гордієнко, **Н. О. Діденко**, В. А. Волошинець; за заг. ред. А. П. Ранського. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 328 с. (*Особистий внесок здобувача: написано розділ 1: підрозділи 1.1, 1.2; розділ 3: підрозділ 3.2.2*).

2. Ranskiy A. Direct synthesis of cuprum(II) complex compounds based on thioamide ligands / A. Ranskiy, N. Didenko // Journal Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol 8, № 4. – P. 371–378. (*Особистий внесок здобувача: здійснено експериментальні дослідження синтезу тіоамідів та координаційних сполук купруму(II) на їх основі*).

3. Ranskiy A. Synthesis of heterocyclic thioamides and based on them copper(II) coordination compounds / A. Ranskiy, **N. Didenko**, O. Gordienko // Journal Chemistry and Chemical Technology. – 2017. – Vol 11, № 1. – P. 11–18. (*Особистий внесок здобувача: здійснено експериментальні дослідження синтезу гетероциклічних тіоамідів та координаційних сполук купруму(II) на їх основі*).

4. Ранський А. П. Синтез алкіламідів гетарил-2-тіокарбонової 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. (*Особистий внесок здобувача: здійснено експериментальні дослідження синтезу аліфатичних тіоамідів та координаційних сполук купруму(II) на їх основі*).

5. 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. (*Особистий внесок здобувача: здійснено експериментальні дослідження взаємодії гетероциклічних тіоамідів із сильними мінеральними кислотами*).

6. Хімія тіоамідів. Повідомлення XIII. Прямий синтез *трис*[2-(N,N-диметил-тіокарбамоїл)бензімідазолято-1]кобальту(III) / [**Н. О. Діденко**, А. П. Ранський, О. В. Штеменко, Л. О. Соколова] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. –

№ 3. – С. 23–26. (*Особистий внесок здобувача: здійснено експериментальні дослідження синтезу прямим та традиційним методами комплексів Со(III) на основі аліфатичного тіоаміду*).

7. 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. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2015. – № 812. – С. 36–42. (*Особистий внесок здобувача: проведено аналіз можливого використання сульфурвмісних сполук як антидотів отруєння сполуками ртуті*).

Роботи, в яких додатково відображені наукові результати дисертації

8. Механізм вибіркового перенесення з точки зору резонансного потенціалу за Нечасвим [електронний ресурс] / [А. П. Ранський, **Н. О. Діденко**, Т. С. Тітов, І. І. Безвозюк] // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2010. – № 4. – 5 с. Режим доступу до журн. : <https://praci.vntu.edu.ua/index.php/praci/article/view/230/228>. (*Особистий внесок здобувача: проаналізовано резонансні потенціали мідної поверхні і тіоамідних лігандів в парі тертя «бронза-сталь»*).

9. **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. (*Особистий внесок здобувача: проаналізовано використання комплексів Со(II, III) як біологічно активних сполук*).

10. **Діденко Н. О.** Прямий синтез комплексів з нульвалентного Кобальту та органічних сполук / Н. О. Діденко, А. П. Ранський // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2014. – № 2. – С. 11–20. (*Особистий внесок здобувача: проаналізовано синтез координаційних сполук кобальту(II) методом прямого синтезу*).

11. Ранський А. П. Транс-ефект і структурні перетворення в квадратно-площинних тіоамідних комплексах / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, **Н. О. Діденко** // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2015. – № 2. – С. 22–27. (*Особистий внесок здобувача: розглянуто структурні перетворення квадратно-площинних тіоамідних комплексів*).

12. Пат. 93606 Україна МПК A01N 37/18, A01P 21/00. Застосування п-толуїдиду тіобензойної кислоти як стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.**, Гордієнко О. А. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404285 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19. (*Особистий внесок здобувача: досліджено синтез і виділення ароматичного тіоаміду*).

13. Пат. 93609 Україна МПК⁶ A01N 37/18. Біс(N-р-анізидато тіобензойної кислоти)купруму (II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.**, Панченко Т. І. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404294 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19. (*Особистий внесок здобувача: досліджено синтез комплексу купруму(II) на основі ароматичного тіоаміду*).

14. Пат. 93607 Україна МПК A01N 37/18, C01G 3/00, A01P 21/00. Біс(N-фенілтіопіколінамідато)купруму(II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.** ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404290 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19. (*Особистий внесок здобувача: досліджено синтез комплексу купруму(II) на основі гетероциклічного тіоаміду*).

15. Пат. 93611 Україна МПК A01N 37/18, C01G 51/00, A01P 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. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404308 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19. (*Особистий внесок здобувача: досліджено синтез комплексу кобальту(II) на основі ароматичного тіоаміду*).

16. Пат. 93612 Україна МПК⁶ A01N 37/18. Біс(бензімідазол-2-N-феніл)карботіоамідато кобальту(II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.** ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404310 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19. (*Особистий внесок здобувача: досліджено синтез комплексу кобальту(II) на основі гетероциклічного тіоаміду*).

17. 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. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404277 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19. (*Особистий внесок здобувача: досліджено синтез комплексу цинку(II) на основі ароматичного тіоаміду*).

Роботи, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

18. Координаційні сполуки Со(II) на основі тіоамідних лігандів / А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, **Н. О. Діденко** // Збірник наук. статей [II-й Всеукраїнський з'їзд екологів], (Вінниця, 23-26 вересня 2009 р., усна доповідь). – Вінниця, 2009. – С. 390–393. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

19. 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** // Збірник наук. статей [II-й Всеукраїнський з'їзд екологів], (Вінниця, 23-26 вересня 2009 р., усна доповідь). – Вінниця, 2009. – С. 393–397. (*Особистий внесок здобувача: проаналізовано особливості біологічної активності комплексів Со(II, III) і Cu(II, III) з органічними лігандами*).

20. Тіоамиды и их комплексные соединения как присадки к смазочным материалам / А. П. Ранский, О. А. Гордиенко, **Н. А. Диденко**, М. В. Евсеева, А. Г. Панасюк // Матеріали III Міжнародн. науково-техн. конф. [«Проблеми хімотології»], (Київ, 20-24 вересня 2010 р., усна доповідь). – Одеса : Астропринт, 2010. – С. 21–22. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

21. Координаційні сполуки кобальту (II) з гетероциклічними тіоамідами / А. П. Ранський, **Н. О. Діденко**, М. В. Євсєєва // Тези допов. XVIII Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених в рамках Міжнародного року хімії ООН (Харків, 27 червня-1 липня 2011 р., стендова доповідь). – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, – 2011. – С. 114. (*Особистий внесок*

здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді).

22. Діденко Н. О. Прямий синтез координаційних сполук Купруму(II) та Кобальту(II) на основі тіоамідів / **Н. О. Діденко**, А. П. Ранський // Збірник тез допов. VII Міжнародн. науково-техн. конф. [«Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»], (Львів, 19-24 травня 2014 р., усна доповідь). – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2014. – С.133. (Особистий внесок здобувача: проведено узагальнення та інтерпретацію результатів досліджень та підготовлено тези доповіді).

23. Поліфункціональні властивості тіоамідних комплексів у складі індустриальних олив / [**Н. О. Діденко**, А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва] // Матеріали V Міжнародн. науково-техн. конф. [«Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів»], (Київ, 6-10 жовтня 2014 р., усна доповідь). – Київ, 2014. – С. 336–337. (Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів досліджень, обробку та узагальнення отриманих результатів, підготовлено тези доповіді).

24. **Діденко Н. О.** Комплексоутворення нульвалентних кобальту та купруму з N,N-діетилдитіокарбаматом натрію в диполярних апротонних розчинниках / Н. О. Діденко, О. А. Гордієнко, А. П. Ранський // Тези допов. VII Міжнародн. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімія та сучасні технології»], (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р., заочна участь). – Дніпропетровськ, 2015. – Т. 1. – С. 97–98. (Особистий внесок здобувача: проведено узагальнення та інтерпретацію результатів досліджень та підготовлено тези доповіді).

25. **Діденко Н. О.** Синтез алкіл-, аріламідів гетарил-2-тіокарбонової кислоти та комплексних сполук купруму(II) на їх основі / Н. О. Діденко, О. М. Господарець, О. А. Гордієнко // Збірник тез допов. Дев'ята Українська наукова конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю [«Хімічні проблеми сьогодення»], (Вінниця, 29-30 березня 2016 р., усна доповідь). – Вінниця, 2016. – С. 68. (Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів досліджень, обробку та узагальнення отриманих результатів та підготовлено тези доповіді).

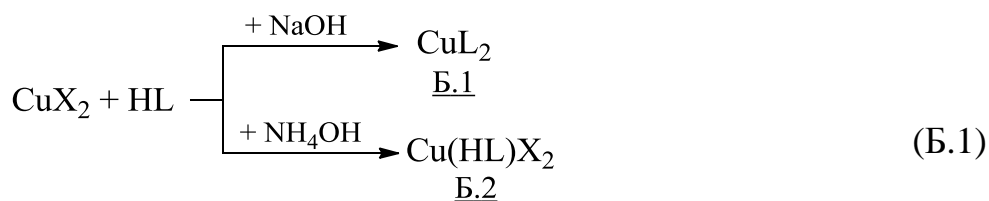
26. Ранський А. Синтетичні основи отримання додатків до індустриальних олів із вторинної промислової сировини / А. Ранський, Т. Панченко, **Н. Діденко** // Збірник тез допов. VIII Міжнародн. науково-техн. конф. [«Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»], (Львів, 16-21 травня 2016 р., усна доповідь). – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2016. – С. 29. *(Особистий внесок здобувача: проведено узагальнення та інтерпретацію результатів досліджень та підготовлено тези доповіді).*

Додаток Б

Синтез координаційних сполук металів з тіоамідами

Б.1 Традиційний метод синтезу координаційних сполук купруму(II) з ароматичними і гетероциклічними тіоамідами (до огляду літератури)

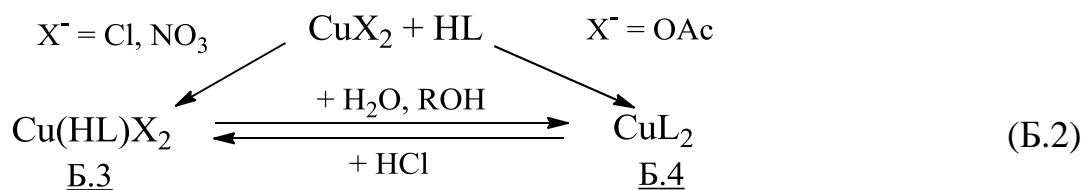
Традиційним методом взаємодією солей купруму(II) з тіоамідами різного заміщення у органічних та водно-органічних розчинах синтезовано координаційні сполуки загальних формул CuL_2 , Cu(HL)X_2 , $\text{Cu(HL)}_2\text{X}_2$, $[\text{Cu(HL)X}_2]_2$, $[\text{Cu(HL)}_2\text{X}_2]_2$ [1–4]. Так, сполуки CuL_2 з ароматичними тіоамідами в депротонованій формі отримані взаємодією лігандів з хлоридом або ацетатом купруму(II) і надлишком лугу у спиртово-водному середовищі, тоді як координаційні сполуки Cu(HL)X_2 з нейтральними лігандами – з використанням вакуумного розрідження [1]:



HL: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(=S)NHC}_6\text{H}_4\text{R-4}$, R = H, CH_3 , OCH_3 ; $\text{X}^- = \text{Cl}$, OAc

Склад комплексів, що містить дві депротоновані молекули тіоамідного ліганду, не залежить від замісника R в тіоамідному ліганді, аніона введеної неорганічної солі, розчинника і співвідношення реагуючих компонентів. Головним фактором, який визначає склад комплексів, є кислотність середовища.

Комплексні сполуки купруму(II) з N-арилтіопіколінамидами в депротонованій формі і комплекси з лігандами в нейтральній формі були одержані взаємодією лігандів із солями металу за схемою [1]:

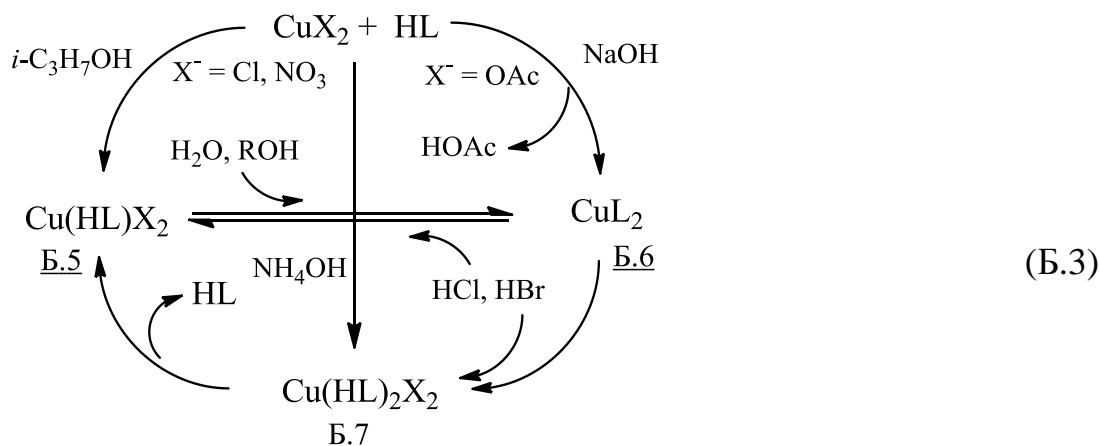


HL: $\text{C}_5\text{H}_4\text{NC(=S)NHC}_6\text{H}_4\text{R-4}$, R = H, CH_3 , OCH_3 ; $\text{X}^- = \text{Cl}$, NO_3 , OAc

Встановлено, що склад утворених комплексів не залежить від природи розчинника

(спирт, ацетон) і співвідношення $\text{HL} : \text{Cu}^{2+}$. Утворення комплексів Б.3 і Б.4 визначається кислотністю середовища, яка задавалася додаванням розчину луку або аніоном солі в безводному протонному (спирт) або апротонному (ацетон) розчиннику.

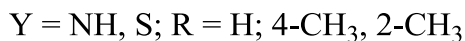
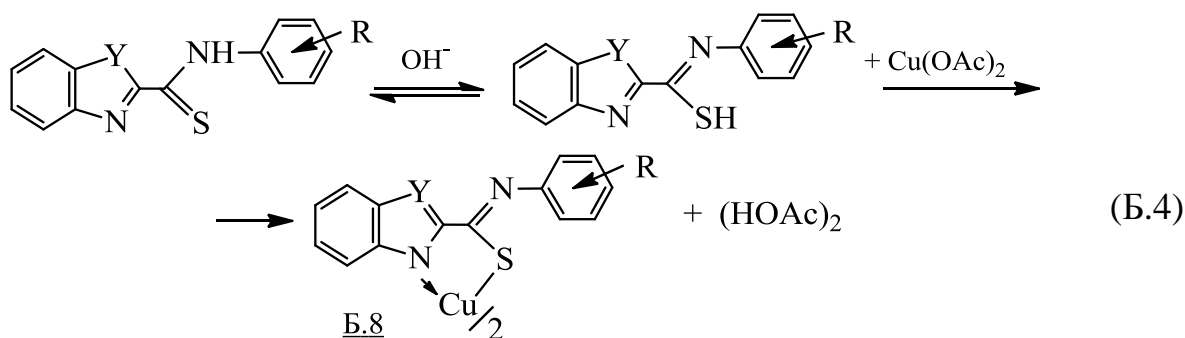
Координаційні сполуки CuL_2 з депротонованими і $\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2$, $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2$ з нейтральними молекулами N-арилтіохінальדיнамідів синтезовано за схемою [2]



HL : $\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(=\text{S})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{R}-4$, $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$; $\text{X}^- = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{OAc}$

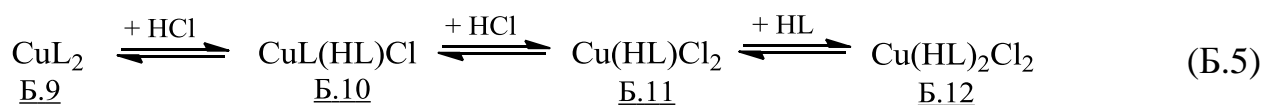
Склад утворених координаційних сполук не залежить від співвідношення $\text{HL} : \text{Cu}^{2+}$, а визначається рН середовища, що задавалось додаванням розчинів луку або концентрованого амоніаку, або ж аніоном введеної солі металу в безводному протонному ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) або апротонному (ацетон) розчиннику. В слабкокислому або нейтральному середовищі утворюються комплексні сполуки з нейтральними молекулами тіоамідного ліганду Б.5. В слабколужному середовищі ($\text{pH} = 8,0 \dots 8,5$) отримують комплекси, які містять нейтральні молекули тіоамідного ліганду Б.7. Введення еквівалентної кількості 1 М розчину луку в спиртовий розчин тіоаміду з наступним доданням розчину солі купруму(II) приводить до утворення координаційних сполук з депротонованими тіоамідними лігандами Б.6.

Синтез координаційних сполук купруму(II) з N-арилбензімідазол- і N-арилбензтіазол-2-карботіоамідами CuL_2 проводили при нагріванні еквімолярної спиртово-лужної суміші гетероциклічного тіоамідного ліганду і ацетату відповідного металу в співвідношенні метал : ліганд рівному 1 : 2 [2]. Додавання в спиртовий розчин ліганду розчину луку спричиняє миттєве посилення інтенсивності забарвлення, що, очевидно, вказує на встановлення тіон-тіольної рівноваги тіоаміду в спиртово-лужному розчині з наступним утворенням комплексних сполук:

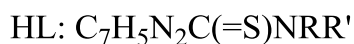
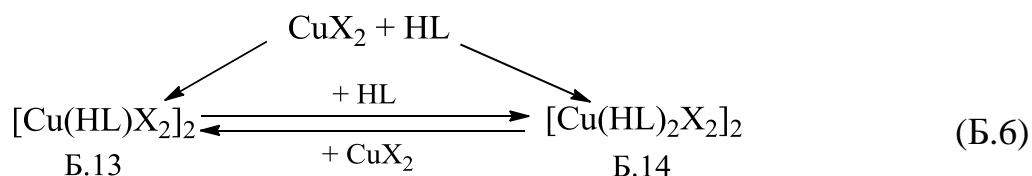


Перехід тіоаміду із тійної у тіольну форму відбувається з перенесенням реакційного центру від атома нітрогену тіоамідної групи (більш основного центру) до атома сульфуру. Подальша взаємодія ацетату купруму (II) з тіольною формою тіоаміду приводить до координації катіона металу з двома депротонованими молекулами ліганду і утворення комплексу Б.8.

Координаційні сполуки загальних формул $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$ з N-феніл-бензтіазол-2-карботіоамідом отримані в [1] при дослідженні реакцій внутрішньомолеулярних перетворень метал-хелату CuL_2 :



У роботах [3, 4] синтезовані координаційні сполуки купруму(II) з алкіл- і ариламидами бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти загальних формул $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]_2$, $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$ за схемою

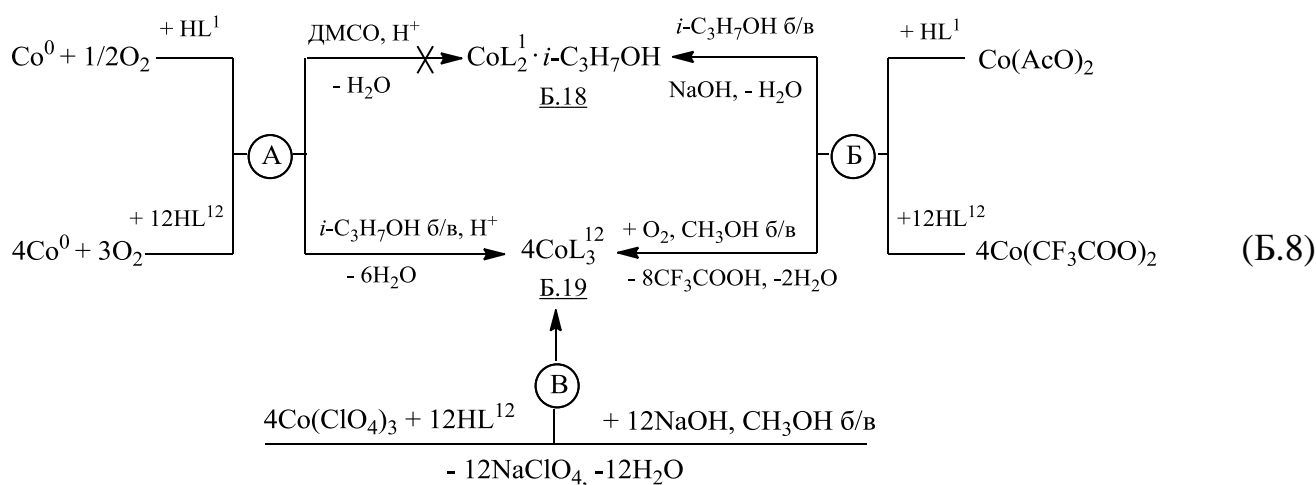
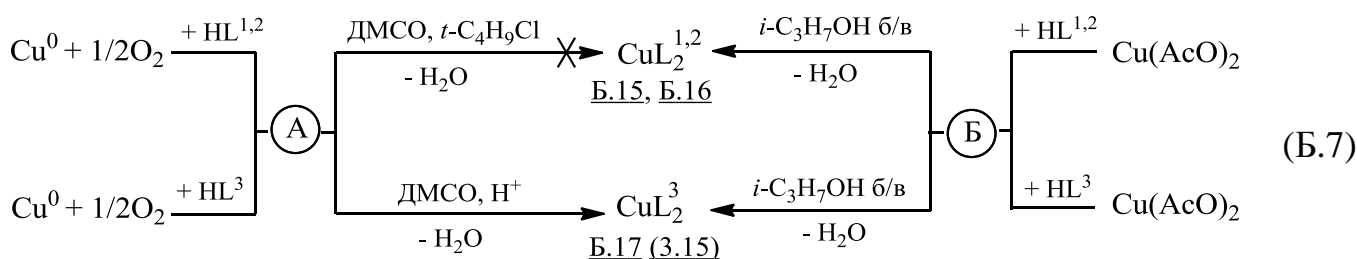


Таким чином, взаємодією солей купруму(II) з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами в органічних і водно-органічних середовищах отримані координаційні сполуки складу CuL_2 , $\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2$ і $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2$ та встановлений взаємний перехід депротонованої форми комплексів у комплексні сполуки, що містять нейтральні молекули тіоамідного ліганду під дією галогеноводневих кислот і протонних амфотерних розчинників.

Дослідження складу та будови координаційних сполук купруму(II) з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами найбільш повно наведено в [1, 2, 5].

Б.2 Синтез тіоамідних комплексів купруму(II), кобальту(II) і цинку та дослідження їх рістрегулюючої активності

У роботі [1] була досліджена фунгіцидна і бактерицидна активність координаційних сполук купруму(II), кобальту(II) і ніколу(II) на основі ароматичних і гетероциклічних тіоамідів. Отримані при цьому результати біологічної активності координаційних сполук передбачали можливість виявлення інших, окрім фунгіцидної і гербіцидної, видів пестицидної активності цього класу сполук. У продовження цих робіт нами була досліджена рістрегулююча активність координаційних сполук купруму(II), кобальту(II) та цинку на основі тіоамідів різного заміщення. Синтез координаційних сполук проводили методами прямого та традиційного синтезу за загальними схемами:



При використанні методу прямого синтезу координаційних сполук (метод А, схеми (Б.7), (Б.8)) було встановлено, що ароматичні тіоаміди (HL^1 , HL^2) не утворюють у цих умовах депротонованих координаційних сполук Б.15 (CuL_2^1), Б.16

(CuL_2^2), Б.18 ($\text{CoL}_2^1 \cdot i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$). Координаційну сполуку Б.19 (CoL_3^{12}) отримували методом прямого синтезу за умов, що наведені в табл. Б.1 (метод А).

Таблиця Б.1

Умови синтезу координаційної сполуки CoL_3^{12} прямим та традиційним методами синтезу

| Метод | Вихідні сполуки | | Умови проведення реакції | | | Стехіометричне співвідношення реагентів |
|-------|------------------|---|--------------------------|-------------------------|--------------|---|
| | метал | розчинник | час τ , год | температура t , °C | pH | |
| А | Co^0 | $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, б/в + HAcO , б/в | 7,0 | ≥ 82 , кипіння | слабко-кисле | $\nu(\text{HL}^{12}) / \nu(\text{Co}^0) = 3,0$; $\nu(\text{HAcO}) / \nu(\text{Co}^0) = 25,0$ |
| Б | Co^{2+} | CH_3OH , б/в | 24,0 | 20 | нейтральне | $\nu(\text{HL}^{12}) / \nu(\text{Co}^{2+}) = 3,0$ |
| В | Co^{3+} | CH_3OH , б/в | 0,5 + 2,5 (упарювання) | кипіння реакційної маси | сильно-лужне | $\nu(\text{HL}^{12}) / \nu(\text{Co}^{3+}) = 3,0$; $\nu(\text{NaOH}) / \nu(\text{HL}) = 10,0$ |

Елементний аналіз та інші фізико-хімічні характеристики координаційної сполуки CoL_3^{12} , отриманої методами А, Б і В, наведені в табл. Б.2.

Таблиця Б.2

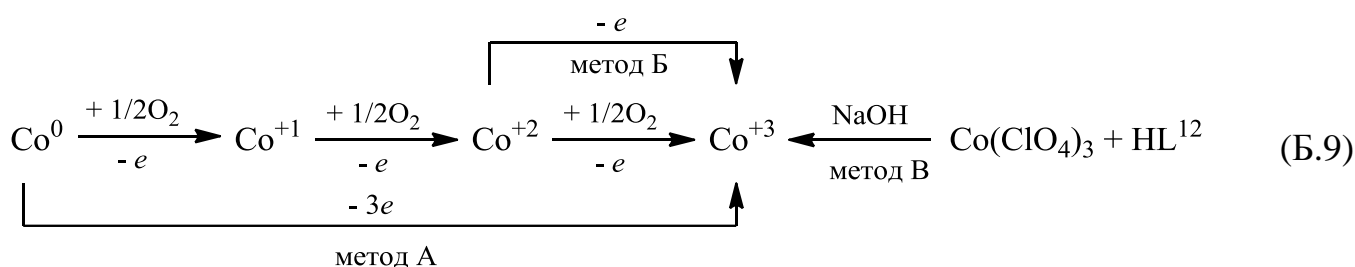
Фізико-хімічні властивості координаційної сполуки CoL_3^{12} , отриманої прямим та традиційним методами синтезу

| Метод | Колір | $T_{\text{пл}}$ (з роклад.), °C | Знайдено Розраховано, % | | | Брутто-формула | ІЧ-спектри, групи $\text{C}(=\text{S})\text{NH}$ -, cm^{-1} | Вихід, % |
|-------|----------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------|---|--|----------|
| | | | N | S | Co | | | |
| А | фіолетовий | 276–278 | $\frac{18,67}{18,77}$ | $\frac{13,94}{14,32}$ | $\frac{8,47}{8,77}$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_9\text{S}_3\text{Co}$ | 1540, 1460 (C=N, NH); 1260, 950 (C-N, C=S); 810, 705 (C=S, C-N) | 74 |
| Б | фіолетово-коричневий | 290–292 | $\frac{18,29}{18,77}$ | $\frac{14,17}{14,32}$ | $\frac{8,26}{8,77}$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_9\text{S}_3\text{Co}$ | 1540, 1440 (C=N, NH); 1260, 955 (C-N, C=S); 805, 760, 705 (C=S, C-N) | 81 |
| В | фіолетовий | 274–276 | $\frac{18,35}{18,77}$ | $\frac{14,06}{14,32}$ | $\frac{8,53}{8,77}$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_9\text{S}_3\text{Co}$ | 1540, 1470 (C=N, NH); 1250, 1190, 950 (C-N, C=S); 820, 760 (C=S, C-N) | 87 |

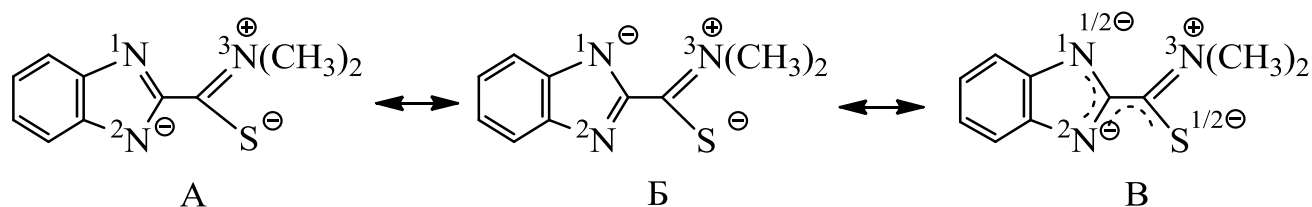
Примітка: «В»-смуга (C=N + N-H) з більшим внеском N-H групи; «D»-смуга (C-N + C=S) з більшим внеском C-N групи; «E»-смуга (C=S + C-N) з більшим внеском C=S групи.

Склад синтезованих сполук досліджували елементним аналізом, а їх будову – ІЧ-спектроскопією. В останній частині роботи показано двостадійне окиснення нульвалентної міді з утворенням координаційної сполуки $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot \text{DMCO}$. З використанням цього ж ліганду, але з нульвалентним кобальтом в інших умовах нами отримана координаційна сполука CoL_3^{12} , що вказує на важливий вплив природи металу і умов проведення реакції на склад і будову утворених комплексів.

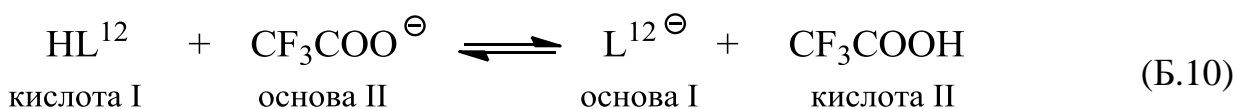
Електронні переходи окиснення кобальту(0) та утворення сполуки Б.19 (реакція (Б.8), методи А, Б, В) наведені на схемі (Б.9) [6]:



При отриманні комплексу CoL_3^{12} методом прямого синтезу (метод А) слабка оцтова кислота виконує роль каталізатора та індиферентного розчинника, тобто вона в значній мірі не протонується і не бере участі в утворенні змішанолігандних комплексів кобальту(III). Тіоамідний ліганд, навпаки, виступає як $>\text{N}-\text{H}$ кислота: $>\text{N}-\text{H} \rightleftharpoons >\text{N}^{\ominus} + \text{H}^{\oplus}$ та утворює аніонний *трис*-комплекс складу CoL_3^{12} . Очевидно, що стійкість такого аніона в розчині можна пояснити делокалізацією електронної густини та утворенням цілого ряду прогнозованих мезомерних структур А–В:



При одноелектронному переході $\text{Co}^{2+} - \bar{e} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ (метод Б) роль каталізатора, що прискорює електронне перенесення, виконує кислотний залишок трифтороцтової кислоти за рахунок подвійної кислотно-основної взаємодії:



При утворенні координаційної сполуки CoL_3^{12} за методом В депротонування тіоамідного ліганду HL^{12} забезпечується введенням великого надлишку спиртового лужного розчину. Наведені приклади утворення депротонованих комплексів CuL_2^3 та CoL_3^{12} показують, що в умовах прямого синтезу з використанням неводних розчинів відбувається суттєва зміна кислотно-основних властивостей сполук хімічної взаємодії. Так, депротонування тіоамідного ліганду HL^{12} у випадку утворення координаційної сполуки CoL_3^{12} можна забезпечити цілеспрямованим введенням значного надлишку індиферентної безводної оцтової кислоти (метод А), сильного лугу (метод В) або тривалим витримуванням реакційної маси в нейтральному середовищі (≈ 24 год, метод Б). Склад та будова сполуки Б.19 була визначена елементним аналізом, ІЧ-спектроскопією та рентгеноструктурними дослідженнями, що були наведені в роботі [6].

Для визначення впливу природи металу в складі тіоамідних координаційних сполук на їх пестицидну активність (розділ 4) нами був додатково синтезований комплекс ZnL_2^1 за методикою, що наведена в роботі [7], та комплекс CoL_2^8 за методикою, що наведена в роботі [8].

Біс-(N-p-толілтіобензамідато) цинк ZnL_2^1 . Білі кристали. Вихід 76 %. $T_{\text{пл}}$ (з розкл.) > 240 °С. Знайдено, %: N 5,24; S 11,97; Zn 12,35. Для $\text{Zn}[\text{C}_6\text{H}_5(-\text{S}^-)=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}]_2$ розраховано, %: N 5,41; S 12,38; Zn 12,62.

Біс-(N-фенілбензамідазол-2-тіокарбоамідато) кобальт(II). CoL_2^8 . Чорні кристали. Вихід 89 %. $T_{\text{пл}}$ (з розкл.) > 350 °С. Знайдено, %: N 14,57; S 10,14; Co 10,19. Для $\text{Co}[\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{C}(-\text{S}^-)=\text{NC}_6\text{H}_5]_2$ розраховано, %: N 14,91; S 11,38; Co 10,46.

Трис [2-(N,N-диметилтіокарбамоїл)бензімідазолято-1]кобальту(III)

До розчину 12,3 г (60,0 ммоль) бензімідазол-2-(N,N-диметил)карботіоаміду в 60 мл безводного *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ добавляли 1,18 г (20,0 ммоль) металевого кобальту, а потім 28,6 мл (0,50 моль) безводної оцтової кислоти. Реакційну масу нагрівали до

кипіння (≥ 82 °C) та перемішували протягом 7 годин. При цьому спостерігали повне розчинення металевого кобальту та утворення фіолетового осаду, який після охолодження реакційної маси відфільтровували, промивали холодним безводним *i*-C₃H₇OH (5 × 10 мл) і висушували на повітрі. Вихід 9,94 г (74 %). T_{пл.} = 276–278 °C. ІЧ-спектри, см⁻¹, ν: 1540, 1460 (C=N); 1260, 950, 810 (C–N + C=S); 705 (C=S + C–N). Віднесення частот максимумів поглинання в ІЧ-спектрі проводили на основі робіт [1, 9].

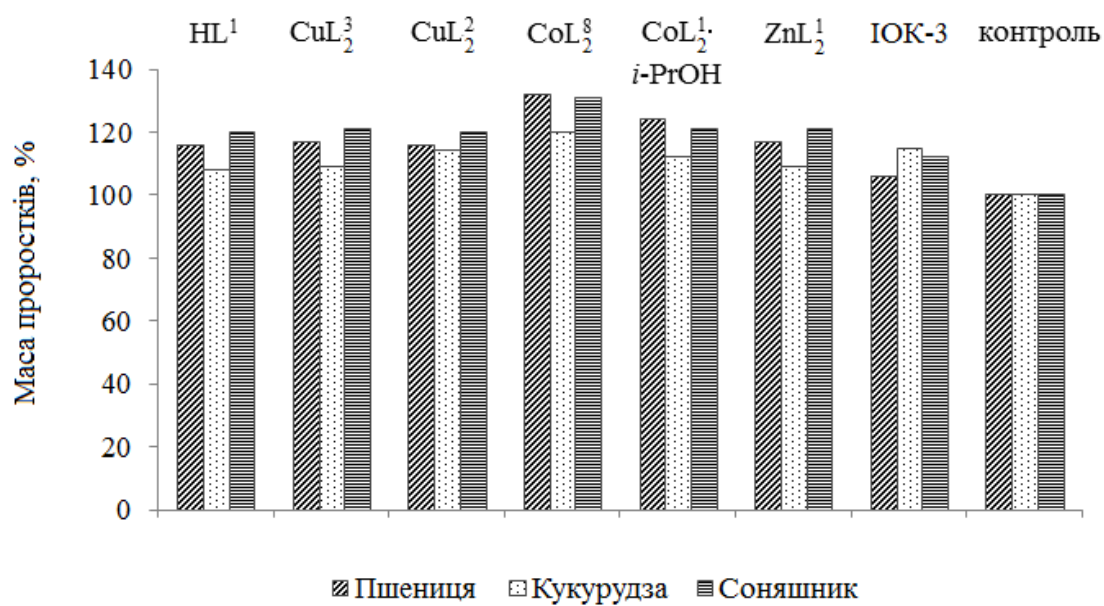
Трис [2-(N,N-диметилтіокарбамойл)бензімідазолято-1]кобальту(III)

До розчину 10,3 г (50,0 ммоль) N,N-диметиламиду бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти в 150 мл безводного CH₃OH прибавляли при перемішуванні розчину 5,40 г (17,0 ммоль) Co(CF₃COO)₂ × 2H₂O в 40 мл безводного CH₃OH. Реакційну масу бордового кольору залишали при кімнатній температурі на 24 години. Кристали чорно-фіолетового кольору, що утворилися, відфільтровували, промивали невеликою кількістю спирту та висушували на повітрі. Вихід 9,25 г (81 %).

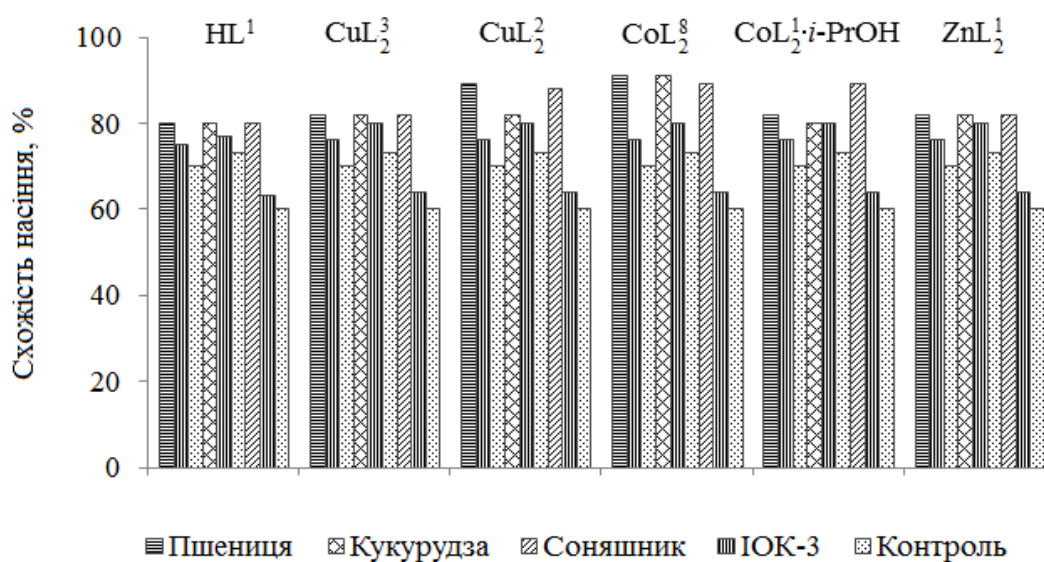
Трис [2-(N,N-диметилтіокарбамойл)бензімідазолято-1]кобальту(III)

До розчину Co(ClO₄)₃, приготовленого безпосередньо перед головним синтезом змішуванням 1,65 г (15,0 ммоль) Co(OH)₃ з 13,0 мл 69-% хлорною кислотою в 35,0 мл безводного CH₃OH, при нагріванні і перемішуванні прибавляли розчин 9,20 г (45,0 ммоль) N,N-диметиламиду бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти і 6,0 г (0,15 моль) NaOH в 500 мл того ж розчинника. Реакційну масу кип'ятили із зворотним холодильником протягом 30 хвилин, потім повільно упарювали на водяній бані при слабкому кипінні реакційної маси протягом 2,5 годин. Осад фіолетового кольору відфільтровували, ретельно промивали метанолом та висушували на повітрі. Вихід 8,77 г (87 %).

Результати досліджень рістрегулюючої активності синтезованих координаційних сполук купруму(II), кобальту(II) та цинку на основі тіоамідів різного заміщення наведені на рис. Б.1–Б.3.

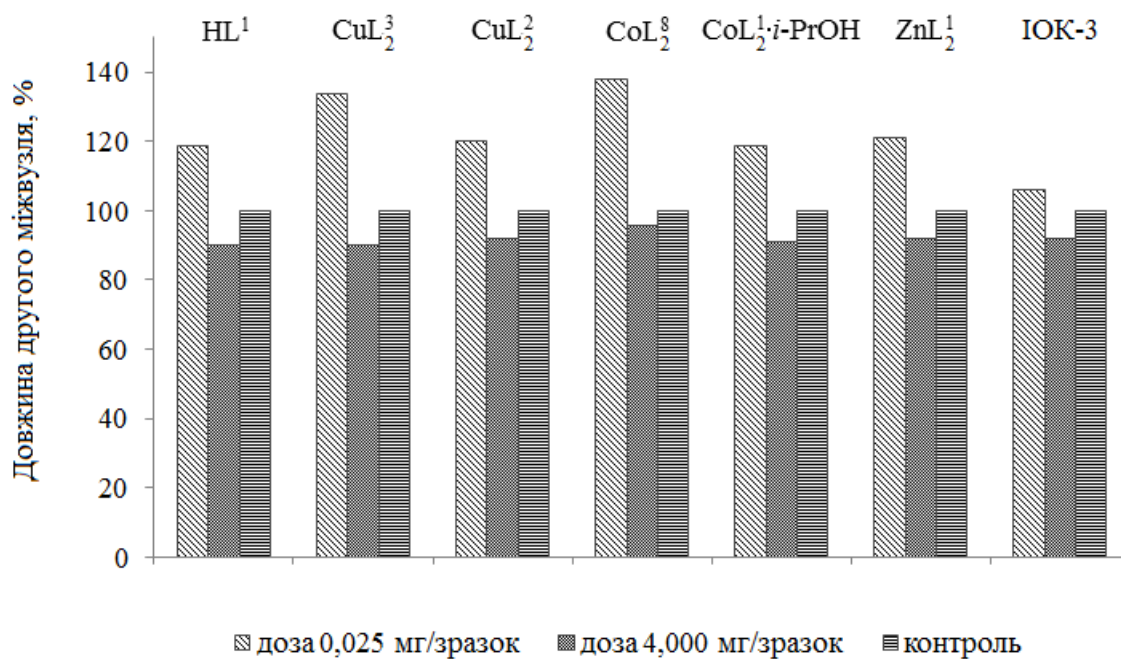


а)

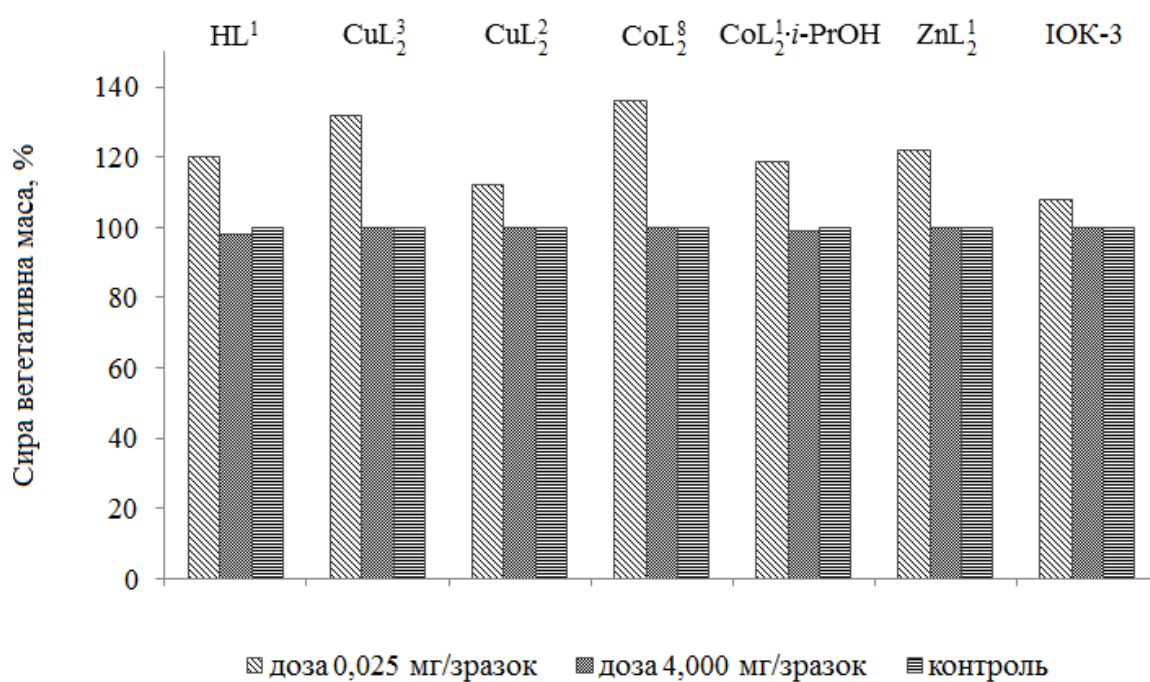


б)

Рис. Б.1. Вплив координаційних сполук купруму(II), кобальту(II) і цинку на збільшення маси проростків (а) і схожості насіння (б) пшениці, кукурудзи і соняшнику (концентрація сполук 10 мг/л)

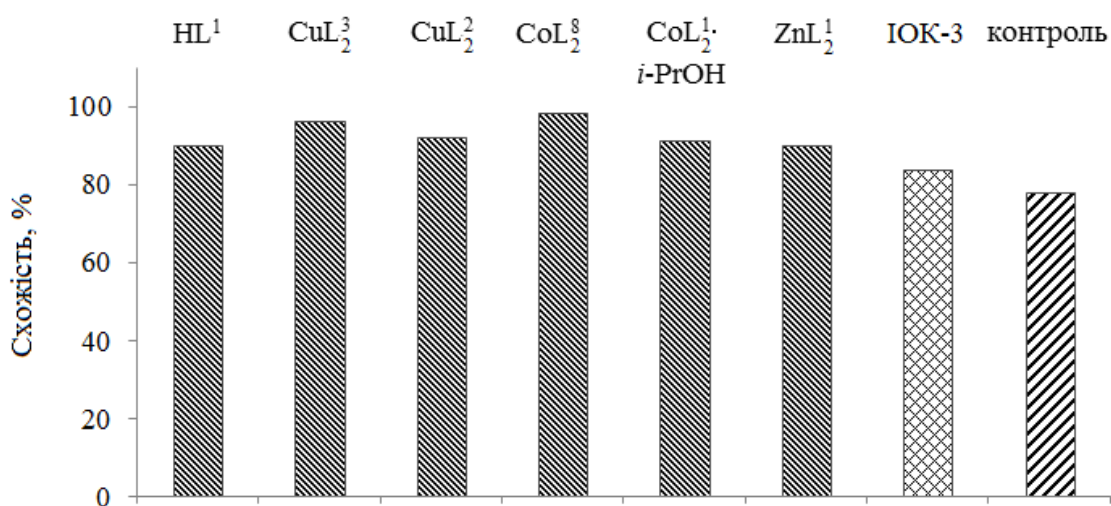


a)

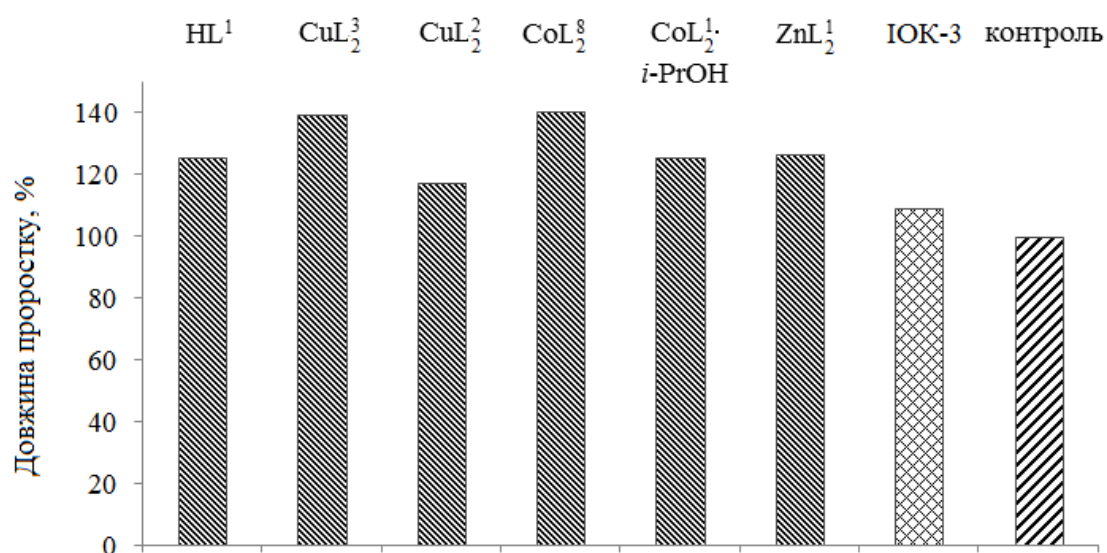


б)

Рис. Б.2. Вплив координаційних сполук купруму(II), кобальту(II) і цинку на зміну довжини 2-го міжвузля (а) і сирі вегетативної маси (б) квасолі



а)



б)

Рис. Б.3. Вплив координаційних сполук купруму(II), кобальту(II) і цинку на схожість насіння (а) і довжину проростка (б) салату сорту «Берлінський» (концентрація сполук 10 мг/л)

Отже, координаційні сполуки купруму(II), кобальту(II) і цинку на основі ароматичних і гетероциклічних тіоамідів мають добре виражену рістрегулюючу активність.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. 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.

2. 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.

3. Ранский А. П. Химия тиамидов. Сообщение VIII. Смешаннолигандные комплексы меди(II) ариламинов бензимидазол-2-тиокарбоновой кислоты как присадки к смазочным маслам / А. П. Ранский, А. Г. Панасюк // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005 – № 5. – С. 47–50.

4. Ранский А. П. Химия тиамидов. Сообщение X. Синтез медных комплексов алкиламинов 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 хим. технологии. – 2006. – № 4. – С. 36–41.

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. Хімія тіоамідів. Повідомлення XIII. Прямий синтез трис-[2-(N, N-диметилтіокарбамоїл)бензімідазолято-1]кобальту(III) / [Н. О. Діденко, А. П. Ранський, О. В. Штеменко, Л. О. Соколова] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С. 23–26.

7. Ranski A. P. Sinteze in lastnosti thioamidov. Bidentatni Kovinski Kelati heterociklivcnih thioamidov / A. P. Ranski, B. A. Bovikin, V. I. Koljada // Soopvst. IV Ingoslovenski simpozijum o organskoj hemiji : Beograd, Jugoslavija. – 1987. – P. 232–233.

8. Металл-хелаты с бензимидазол-2-тиокарбоксариламидом / [Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, Е. П. Артюхова и др.] // Вопросы химии и хим. технологии. – 1983. – Вып. 73. – С. 22–24.

9. Jensen K. A. Infrared Spectra of Thioamides and Selenoamides / K. A. Jensen, P. H. Nielsen // Acta chem. Scand. – 1966. – Vol. 20, No 3. – P. 597–562.

Додаток В

ІЧ-спектри деяких координаційних сполук купруму(ІІ) з тіоамідами різного заміщення

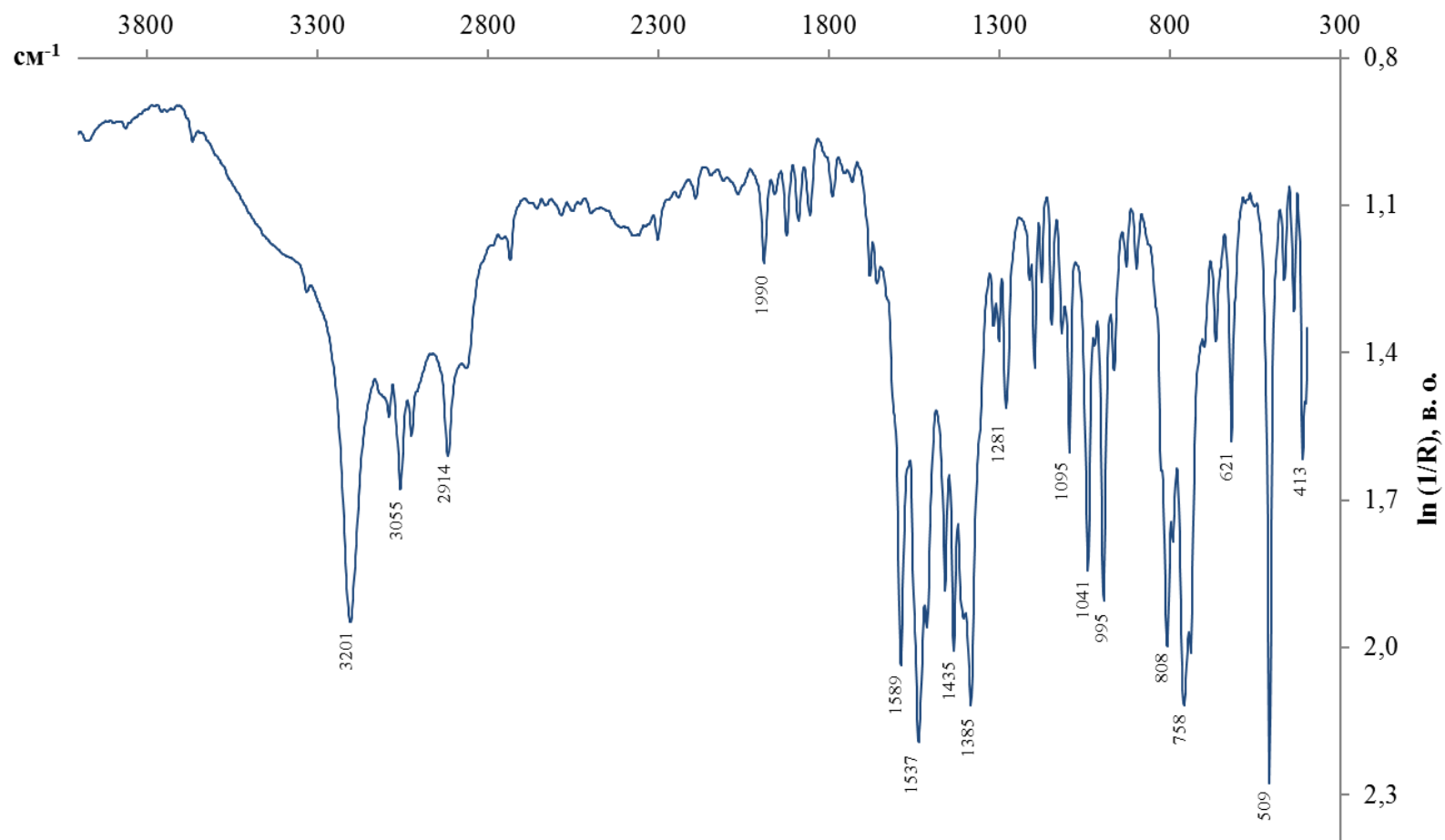


Рис. В.1. ІЧ-спектр HL⁴ (повний спектр 4000–400 см⁻¹)

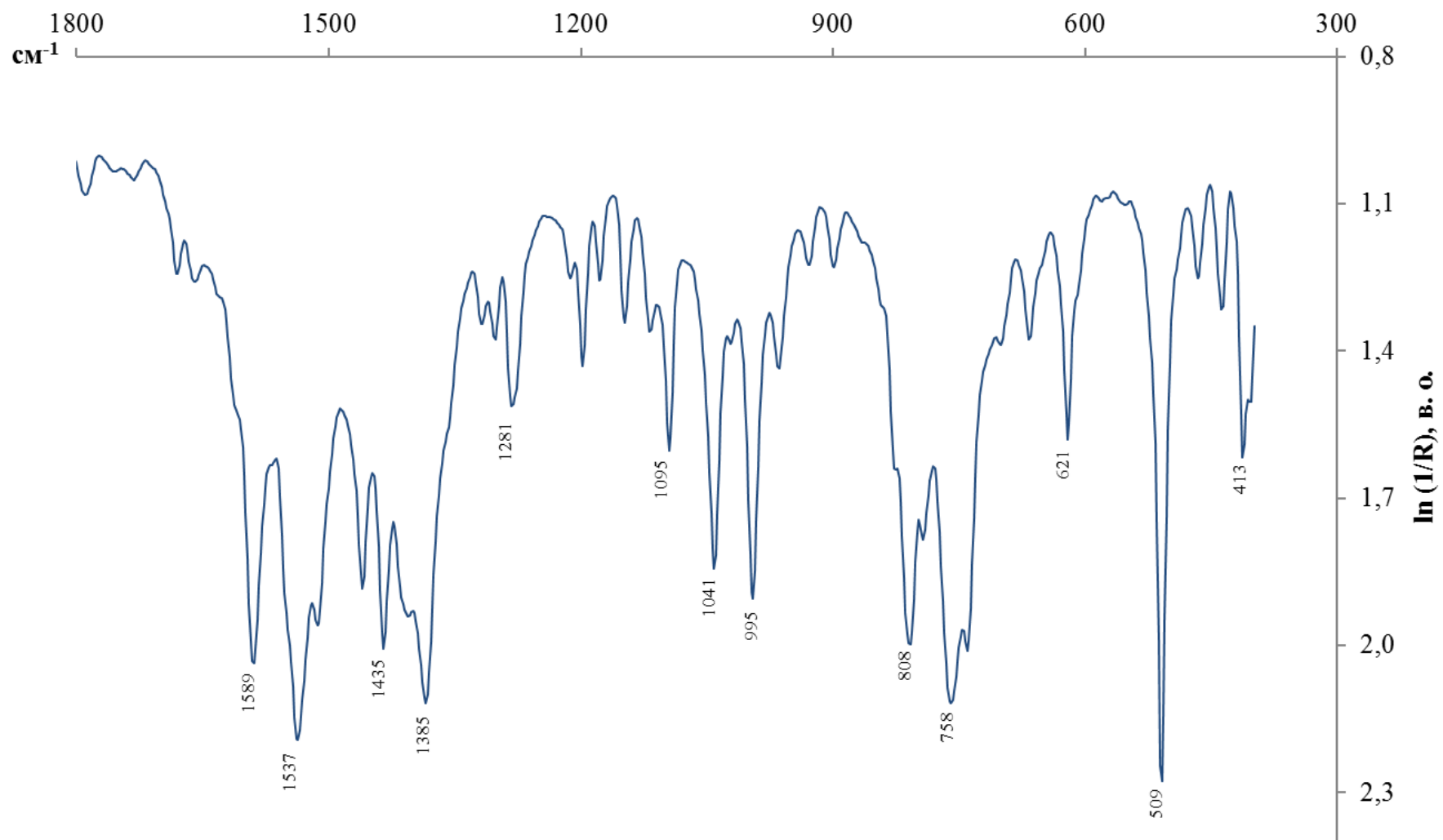


Рис. В.2. ИС-спектр HL⁴ (детальный спектр 1800–400 см⁻¹)

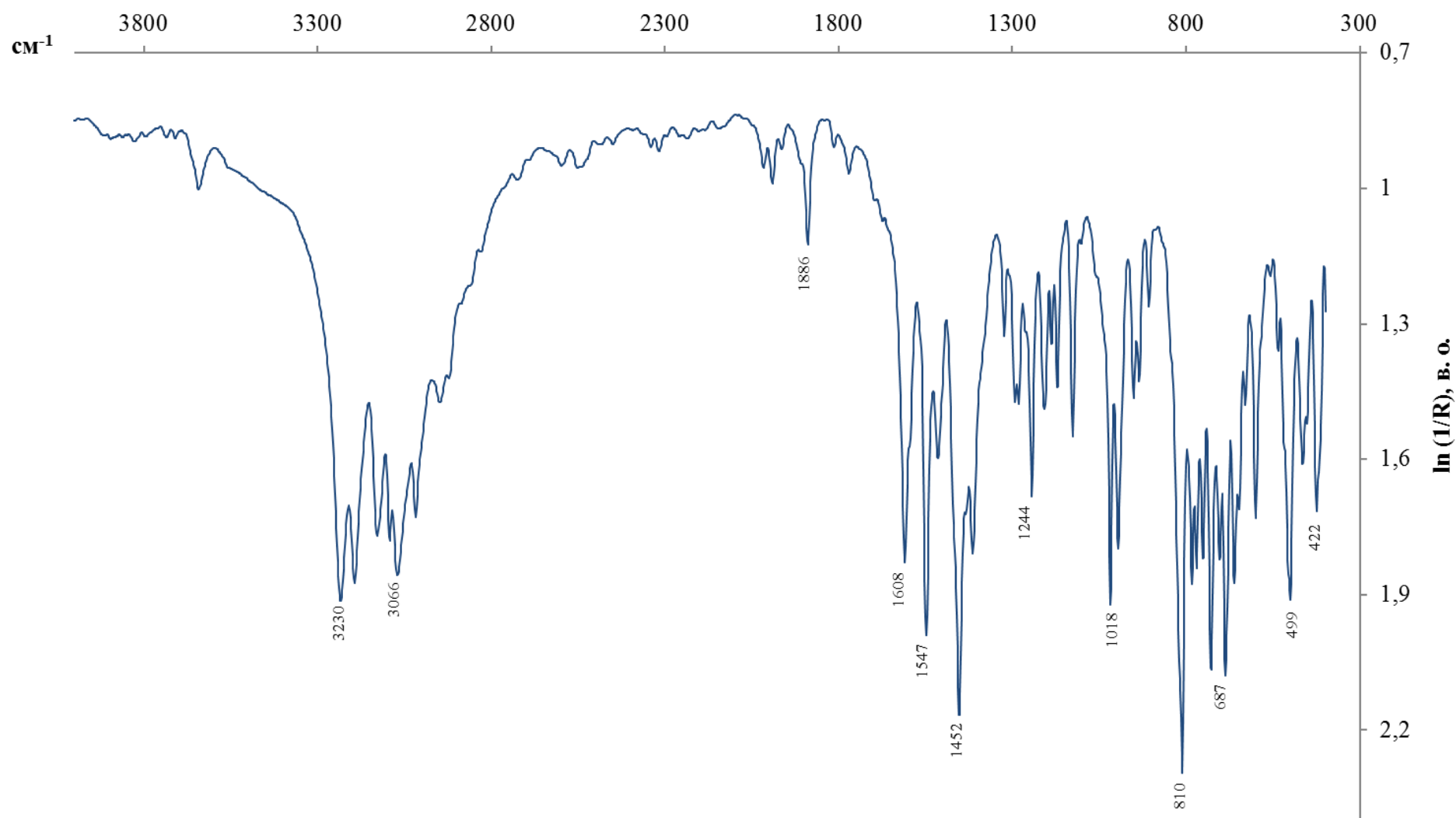


Рис. В.3. ІЧ-спектр $[\text{Cu}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ (повний спектр 4000–400 cm^{-1})

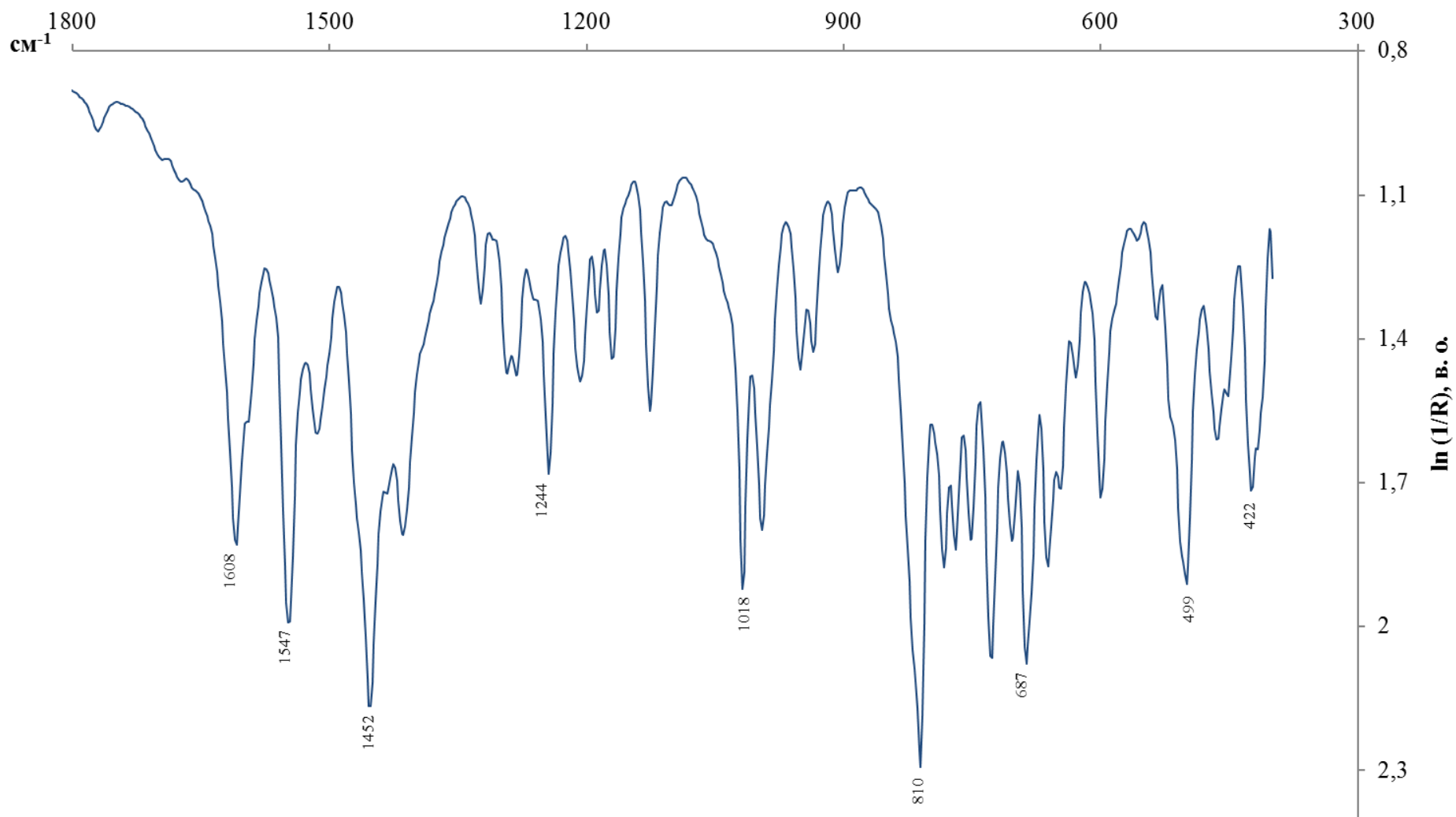


Рис. В.4. ИЧ-спектр $[\text{Cu}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ (детальный спектр 1800–400 cm^{-1})

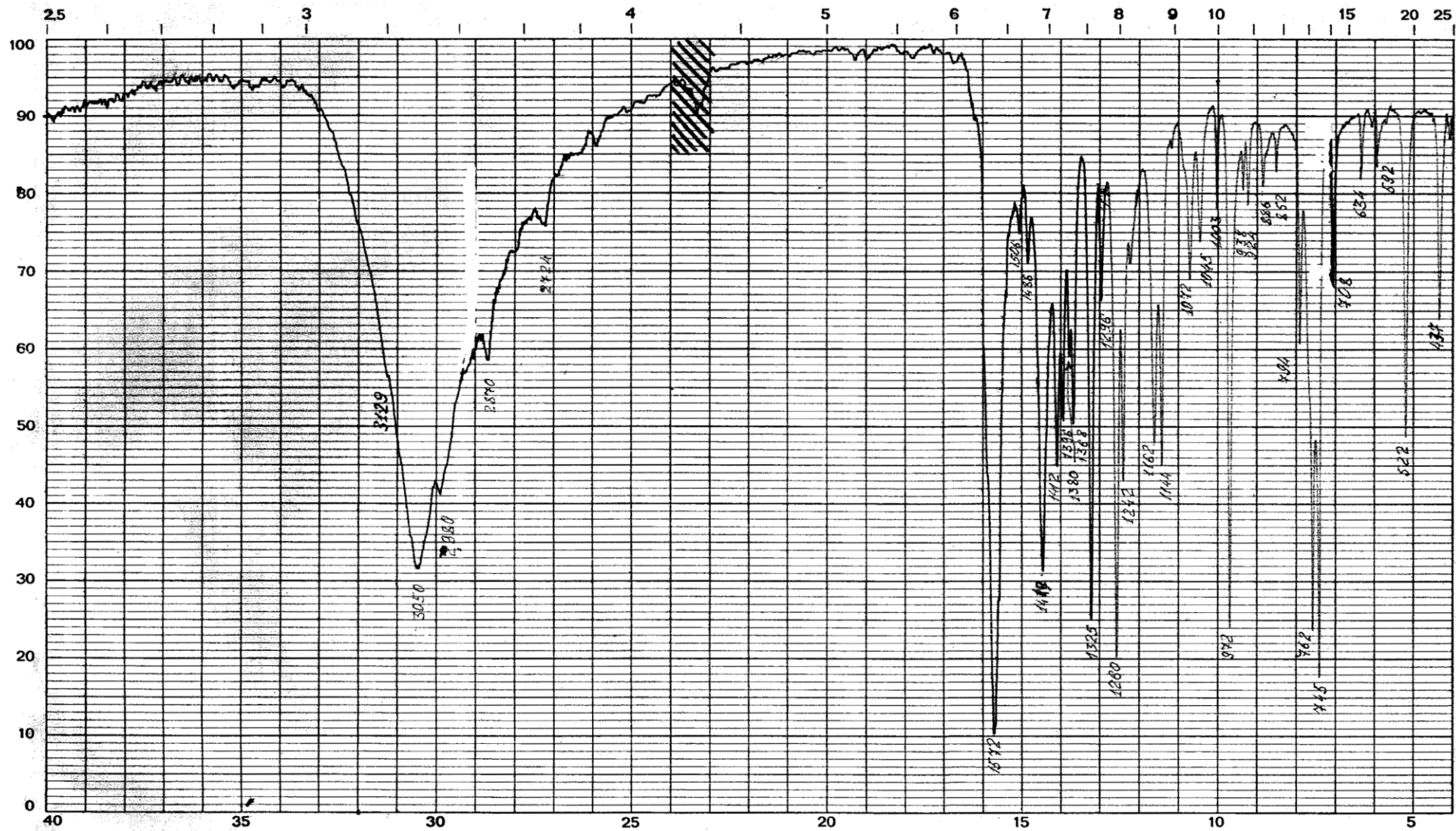


Рис. В.5. ИС-спектр $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$

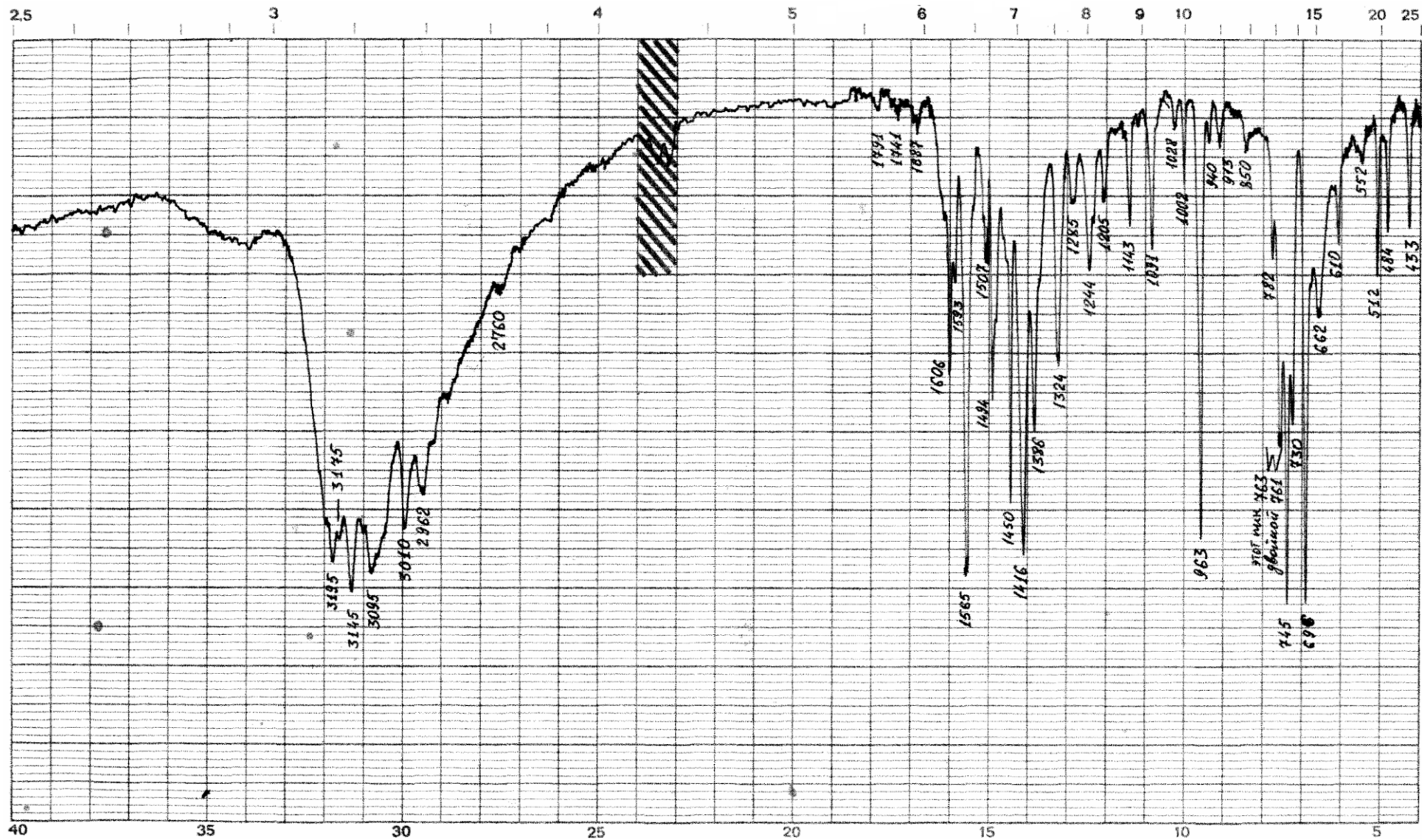


Рис. В.6. ИЧ-спектры $[\text{Cu}^{2+}(\text{HL}^8)\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$

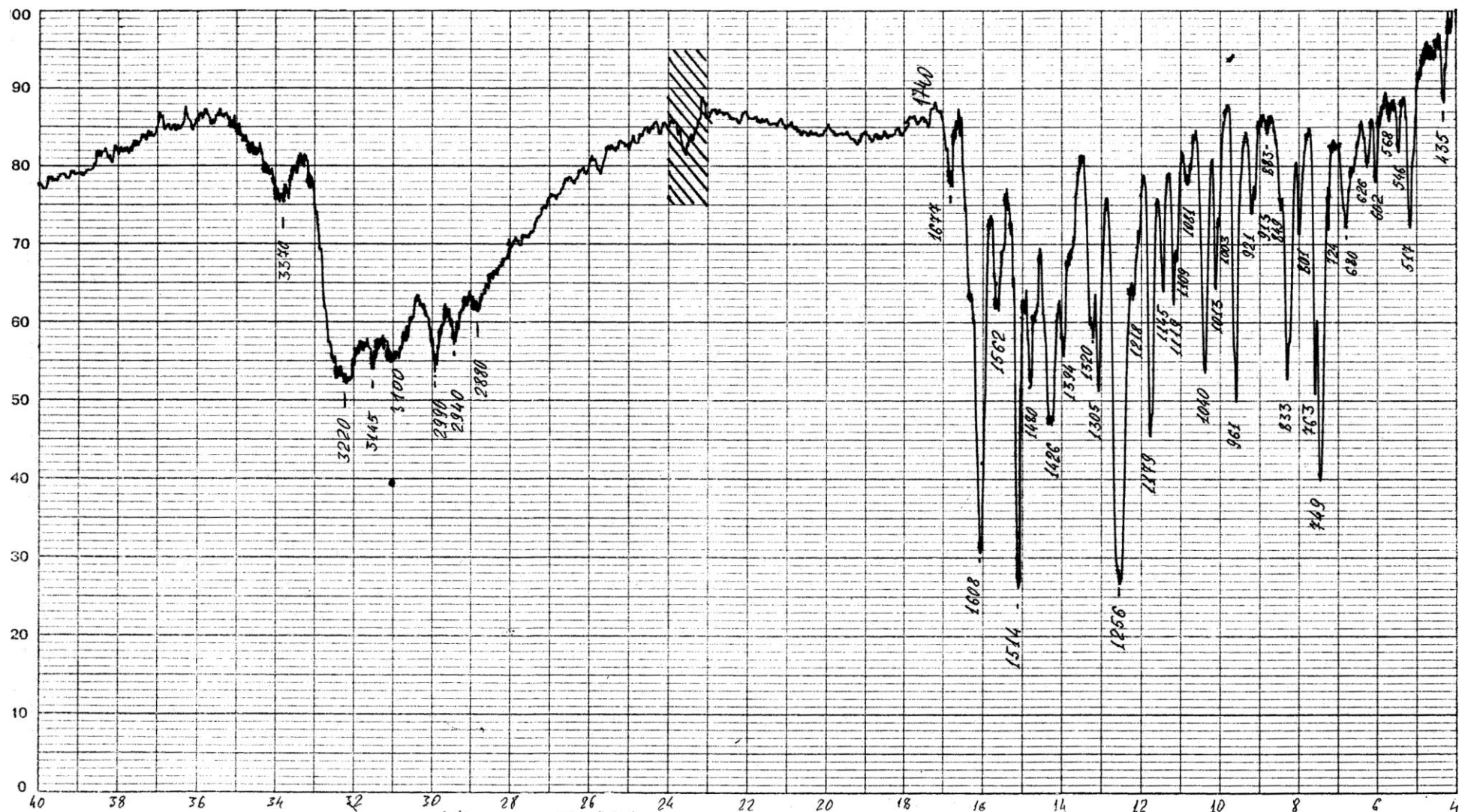


Рис. В.7. ИЧ-спектр $[\text{Cu}^{2+}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Sol}_v$

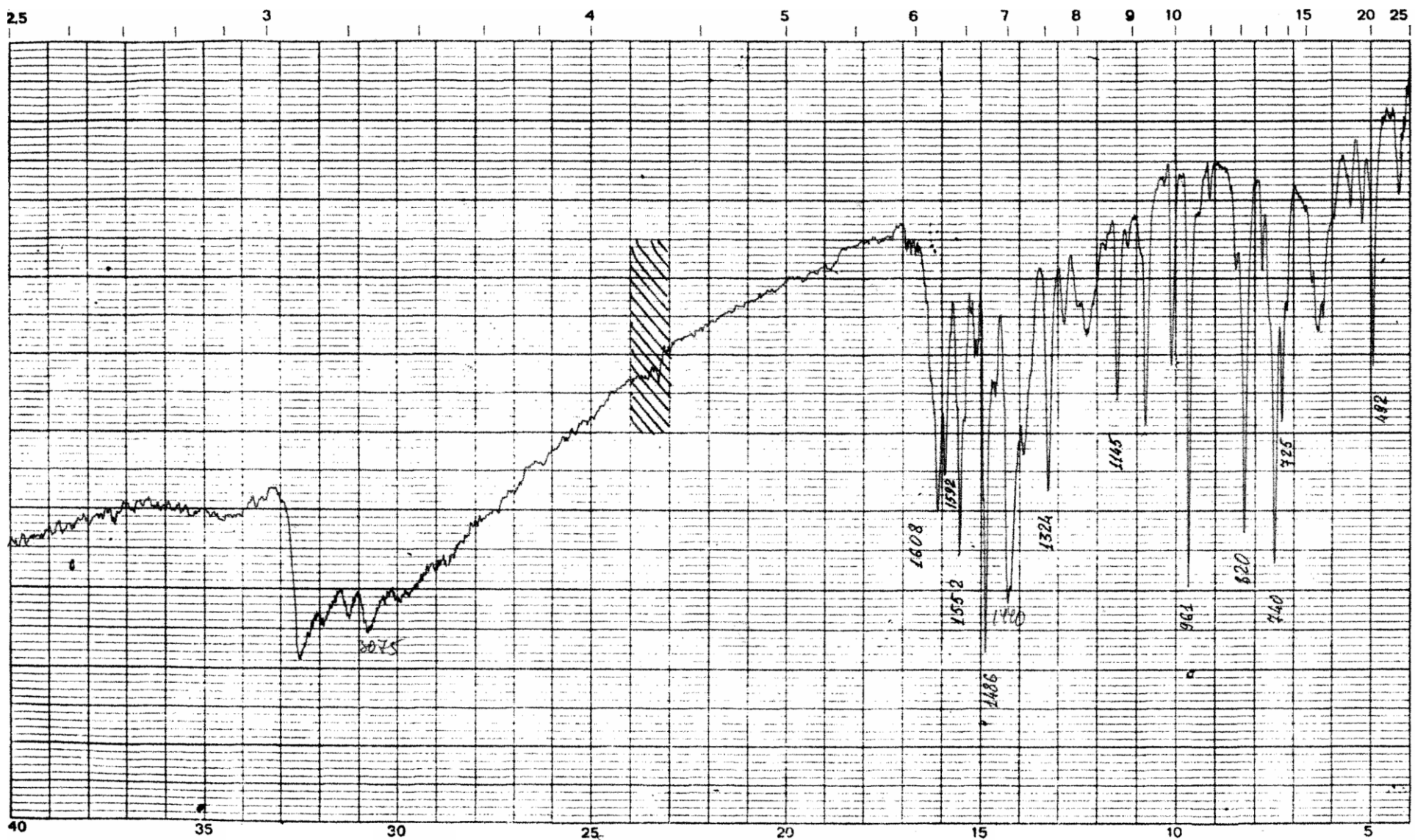
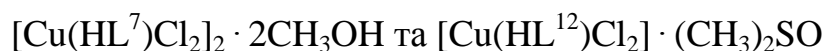


Рис. В.8. ИЧ-спектр $[\text{Cu}^{2+}(\text{HL}^{11})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$

Додаток Г

Розширені дані рентгеноструктурного аналізу координаційних сполук



Таблиця Г.1

Координати ($\times 10^4$) та еквівалентні ізотропні теплові параметри ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)неводневих атомів у структурі $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| Cu(1) | 1337(1) | 364(1) | 1095(1) | 27(1) |
| Cl(1) | 117(2) | 1278(1) | 1768(2) | 38(1) |
| Cl(2) | 888(2) | 279(1) | -1169(1) | 34(1) |
| S(1) | 2890(2) | -423(1) | 2080(2) | 56(1) |
| O(1) | 5514(6) | -2338(2) | 5907(3) | 36(1) |
| N(1) | 3431(5) | 785(2) | 955(4) | 21(1) |
| N(2) | 6133(5) | 852(2) | 1204(4) | 30(1) |
| N(3) | 5910(6) | -224(2) | 2955(4) | 28(1) |
| C(1) | 5608(7) | 1365(3) | 484(5) | 26(1) |
| C(2) | 6467(7) | 1854(3) | -8(6) | 35(2) |
| C(3) | 5503(8) | 2299(3) | -650(5) | 39(2) |
| C(4) | 3791(8) | 2261(3) | -787(5) | 36(2) |
| C(5) | 2969(7) | 1778(3) | -293(5) | 29(1) |
| C(6) | 3921(6) | 1321(2) | 340(5) | 21(1) |
| C(7) | 4817(7) | 519(2) | 1465(5) | 25(1) |
| C(8) | 4647(7) | -48(3) | 2213(5) | 26(1) |
| C(9) | 5879(7) | -762(3) | 3730(5) | 31(1) |
| C(10) | 6369(7) | -703(3) | 4917(5) | 31(1) |
| C(11) | 6300(8) | -1217(3) | 5683(5) | 33(2) |
| C(12) | 5688(7) | -1800(3) | 5247(5) | 29(1) |
| C(13) | 5270(9) | -1872(3) | 4033(6) | 44(2) |
| C(14) | 5366(9) | -1361(3) | 3283(6) | 49(2) |
| C(15) | 5786(9) | -2288(3) | 7177(5) | 39(2) |
| C(16) | 5549(10) | -2936(3) | 7681(6) | 52(2) |
| C(1S) | 8757(11) | 882(4) | 4816(7) | 73(3) |
| O(1S) | 8539(8) | 544(3) | 3764(5) | 85(2) |

Таблиця Г.2

Довжини зв'язків (Å) у структурі $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

| Зв'язок | d, Å | Зв'язок | d, Å | Зв'язок | d, Å |
|--------------|----------|-----------|----------|-------------|----------|
| Cu(1)–N(1) | 1,949(4) | N(2)–C(7) | 1,340(7) | C(7)–C(8) | 1,468(8) |
| Cu(1)–Cl(2A) | 2,271(2) | N(2)–C(1) | 1,386(7) | C(9)–C(10) | 1,371(8) |
| Cu(1)–S(1) | 2,293(2) | N(3)–C(8) | 1,319(7) | C(9)–C(14) | 1,396(8) |
| Cu(1)–Cl(1) | 2,313(2) | N(3)–C(9) | 1,425(7) | C(10)–C(11) | 1,382(8) |
| Cu(1)–Cl(2) | 2,563(2) | C(1)–C(6) | 1,380(7) | C(11)–C(12) | 1,385(8) |
| S(1)–C(8) | 1,632(6) | C(1)–C(2) | 1,386(8) | C(12)–C(13) | 1,393(8) |
| O(1)–C(12) | 1,362(7) | C(2)–C(3) | 1,377(9) | C(13)–C(14) | 1,369(9) |
| O(1)–C(15) | 1,439(7) | C(3)–C(4) | 1,399(9) | C(15)–C(16) | 1,485(8) |
| N(1)–C(7) | 1,341(7) | C(4)–C(5) | 1,361(8) | C(1S)–O(1S) | 1,380(9) |
| N(1)–C(6) | 1,396(6) | C(5)–C(6) | 1,385(8) | | |

Таблиця Г.3

Валентні кути (град.) у структурі $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

| Кут | ω, град | Кут | ω, град |
|--------------------|-----------|-------------------|----------|
| N(1)–Cu(1)–Cl(2A) | 170,4(1) | C(5)–C(4)–C(3) | 121,9(6) |
| N(1)–Cu(1)–S(1) | 84,8(1) | C(4)–C(5)–C(6) | 116,3(5) |
| S(1)–Cu(1)–Cl(2A) | 88,33(7) | C(1)–C(6)–C(5) | 121,4(5) |
| N(1)–Cu(1)–Cl(1) | 94,1(1) | C(1)–C(6)–N(1) | 109,2(5) |
| Cl(1)–Cu(1)–Cl(2A) | 95,55(6) | C(5)–C(6)–N(1) | 129,3(5) |
| S(1)–Cu(1)–Cl(1) | 131,54(8) | N(2)–C(7)–N(1) | 110,9(5) |
| N(1)–Cu(1)–Cl(2) | 89,3(1) | N(2)–C(7)–C(8) | 132,0(5) |
| Cl(2)–Cu(1)–Cl(2A) | 87,78(6) | N(1)–C(7)–C(8) | 117,0(5) |
| S(1)–Cu(1)–Cl(2) | 117,12(7) | N(3)–C(8)–C(7) | 118,5(5) |
| Cl(1)–Cu(1)–Cl(2) | 111,29(6) | N(3)–C(8)–S(1) | 123,8(4) |
| Cu(1)–Cl(2)–Cu(1A) | 92,22(6) | C(7)–C(8)–S(1) | 117,7(4) |
| C(8)–S(1)–Cu(1) | 98,4(2) | C(10)–C(9)–C(14) | 119,0(6) |
| C(12)–O(1)–C(15) | 118,5(4) | C(10)–C(9)–N(3) | 121,0(5) |
| C(7)–N(1)–C(6) | 105,7(4) | C(14)–C(9)–N(3) | 120,1(6) |
| C(7)–N(1)–Cu(1) | 119,7(4) | C(9)–C(10)–C(11) | 121,5(5) |
| C(6)–N(1)–Cu(1) | 134,4(4) | C(10)–C(11)–C(12) | 119,2(5) |
| C(7)–N(2)–C(1) | 108,6(5) | O(1)–C(12)–C(11) | 125,3(5) |
| C(8)–N(3)–C(9) | 123,4(5) | O(1)–C(12)–C(13) | 115,2(5) |
| C(6)–C(1)–N(2) | 105,5(5) | C(11)–C(12)–C(13) | 119,5(5) |
| C(6)–C(1)–C(2) | 123,0(5) | C(14)–C(13)–C(12) | 120,4(6) |
| N(2)–C(1)–C(2) | 131,5(5) | C(13)–C(14)–C(9) | 120,1(6) |
| C(3)–C(2)–C(1) | 114,8(5) | O(1)–C(15)–C(16) | 107,9(5) |
| C(2)–C(3)–C(4) | 122,5(6) | | |

Таблиця Г.4

Координати ($\times 10^4$) та еквівалентні ізотропні теплові параметри ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
неводневих атомів у структурі $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| Cu(1) | 2396(1) | 3795(1) | 3154(1) | 17(1) |
| S(1) | 3399(3) | 2781(1) | 4178(1) | 22(1) |
| S(2) | 2781(3) | 799(1) | 3986(1) | 21(1) |
| Cl(1) | 632(3) | 3064(1) | 1967(2) | 29(1) |
| Cl(2) | 3038(3) | 4701(1) | 2078(1) | 22(1) |
| O(1) | 2338(7) | 903(3) | 2837(4) | 23(1) |
| N(1) | 2875(8) | 4366(3) | 4441(4) | 15(1) |
| N(2) | 3425(8) | 4467(3) | 6137(4) | 17(1) |
| N(3) | 5019(9) | 2881(3) | 6140(5) | 21(1) |
| C(1) | 4095(3) | 3227(4) | 5327(5) | 17(2) |
| C(2) | 5412(4) | 2073(4) | 6103(6) | 21(2) |
| C(3) | 5829(3) | 3214(4) | 7147(6) | 24(2) |
| C(4) | 3508(5) | 4024(4) | 5334(5) | 17(2) |
| C(5) | 2692(4) | 5147(4) | 5765(5) | 16(2) |
| C(6) | 2272(4) | 5798(4) | 6248(6) | 20(2) |
| C(7) | 1490(4) | 6375(4) | 5628(6) | 21(2) |
| C(8) | 1038(4) | 6298(4) | 4556(6) | 19(2) |
| C(9) | 1447(4) | 5663(4) | 4069(6) | 22(2) |
| C(10) | 2324(5) | 5073(4) | 4686(5) | 16(1) |
| C(11) | 648(3) | 1085(4) | 4397(6) | 27(2) |
| C(12) | 2618(4) | -190(4) | 4199(6) | 29(2) |

Таблиця Г.5

Довжини зв'язків (\AA) у структурі $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$

| Зв'язок | d, \AA | Зв'язок | d, \AA |
|-------------|-----------------|------------|-----------------|
| Cu(1)–N(1) | 1,966(6) | N(2)–C(5) | 1,376(9) |
| Cu(1)–Cl(1) | 2,232(2) | N(3)–C(1) | 1,305(5) |
| Cu(1)–Cl(2) | 2,266(2) | N(3)–C(2) | 1,473(4) |
| Cu(1)–S(1) | 2,295(2) | N(3)–C(3) | 1,475(5) |
| S(1)–C(1) | 1,708(7) | C(1)–C(4) | 1,485(5) |
| S(2)–O(1) | 1,511(5) | C(5)–C(6) | 1,389(6) |
| S(2)–C(11) | 1,779(8) | C(5)–C(10) | 1,415(6) |
| S(2)–C(12) | 1,799(7) | C(6)–C(7) | 1,369(7) |
| N(1)–C(4) | 1,333(6) | C(7)–C(8) | 1,406(7) |
| N(1)–C(10) | 1,381(6) | C(8)–C(9) | 1,367(5) |
| N(2)–C(4) | 1,340(5) | C(9)–C(10) | 1,403(5) |

Валентні кути (град.) у структурі $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$

| Кут | ω , град | Кут | ω , град |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| N(1)–Cu(1)–Cl(1) | 153,8(5) | N(3)–C(1)–C(4) | 123,0(6) |
| N(1)–Cu(1)–Cl(2) | 99,1(6) | N(3)–C(1)–S(1) | 122,0(5) |
| Cl(1)–Cu(1)–Cl(2) | 97,2(7) | C(4)–C(1)–S(1) | 115,0(5) |
| N(1)–Cu(1)–S(1) | 84,9(5) | N(1)–C(4)–N(2) | 112,3(6) |
| Cl(1)–Cu(1)–S(1) | 91,2(7) | N(1)–C(4)–C(1) | 118,7(6) |
| Cl(2)–Cu(1)–S(1) | 149,7(8) | N(2)–C(4)–C(1) | 129,0(6) |
| C(1)–S(1)–Cu(1) | 99,4(2) | N(2)–C(5)–C(6) | 132,4(7) |
| O(1)–S(2)–C(11) | 104,9(3) | N(2)–C(5)–C(10) | 105,2(6) |
| O(1)–S(2)–C(12) | 105,9(3) | C(6)–C(5)–C(10) | 122,4(6) |
| C(11)–S(1)–C(12) | 98,6(4) | C(7)–C(6)–C(5) | 116,8(7) |
| C(4)–N(1)–C(10) | 105,7(6) | C(6)–C(7)–C(8) | 121,5(7) |
| C(4)–N(1)–Cu(1) | 120,6(5) | C(9)–C(8)–C(7) | 122,4(7) |
| C(10)–N(1)–Cu(1) | 132,3(5) | C(8)–C(9)–C(10) | 117,2(7) |
| C(4)–N(2)–C(5) | 108,0(6) | N(1)–C(10)–C(9) | 131,5(7) |
| C(1)–N(3)–C(2) | 120,3(6) | N(1)–C(10)–C(5) | 108,7(6) |
| C(1)–N(3)–C(3) | 127,1(6) | C(9)–C(10)–C(5) | 119,7(6) |
| C(2)–N(3)–C(3) | 112,5(6) | | |

Додаток Д
Спектри ^1H ЯМР деяких тіоамідів

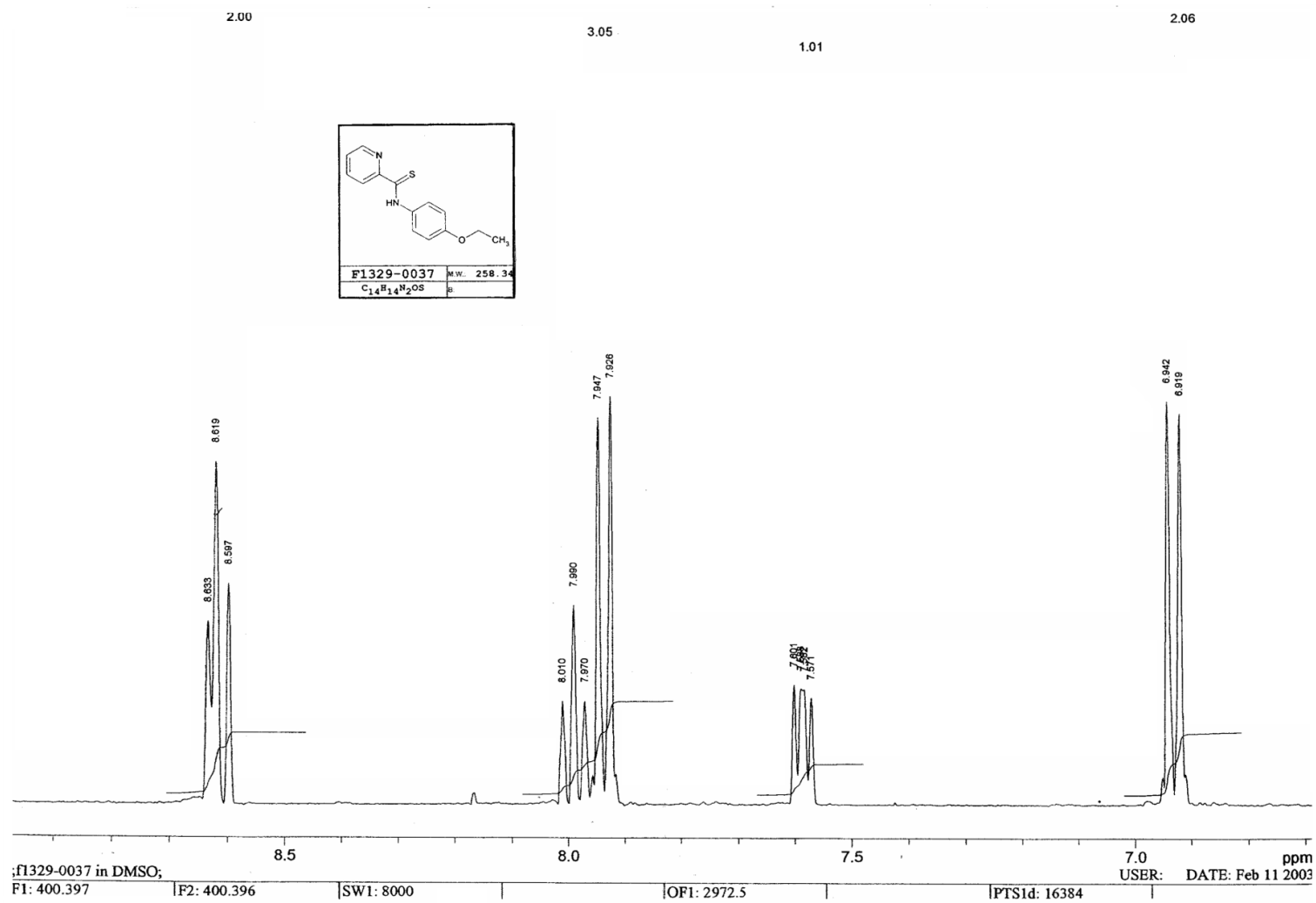


Рис. Д.1. ^1H ЯМР-спектр N-р-анізілпіридин-2-карботіоаміду

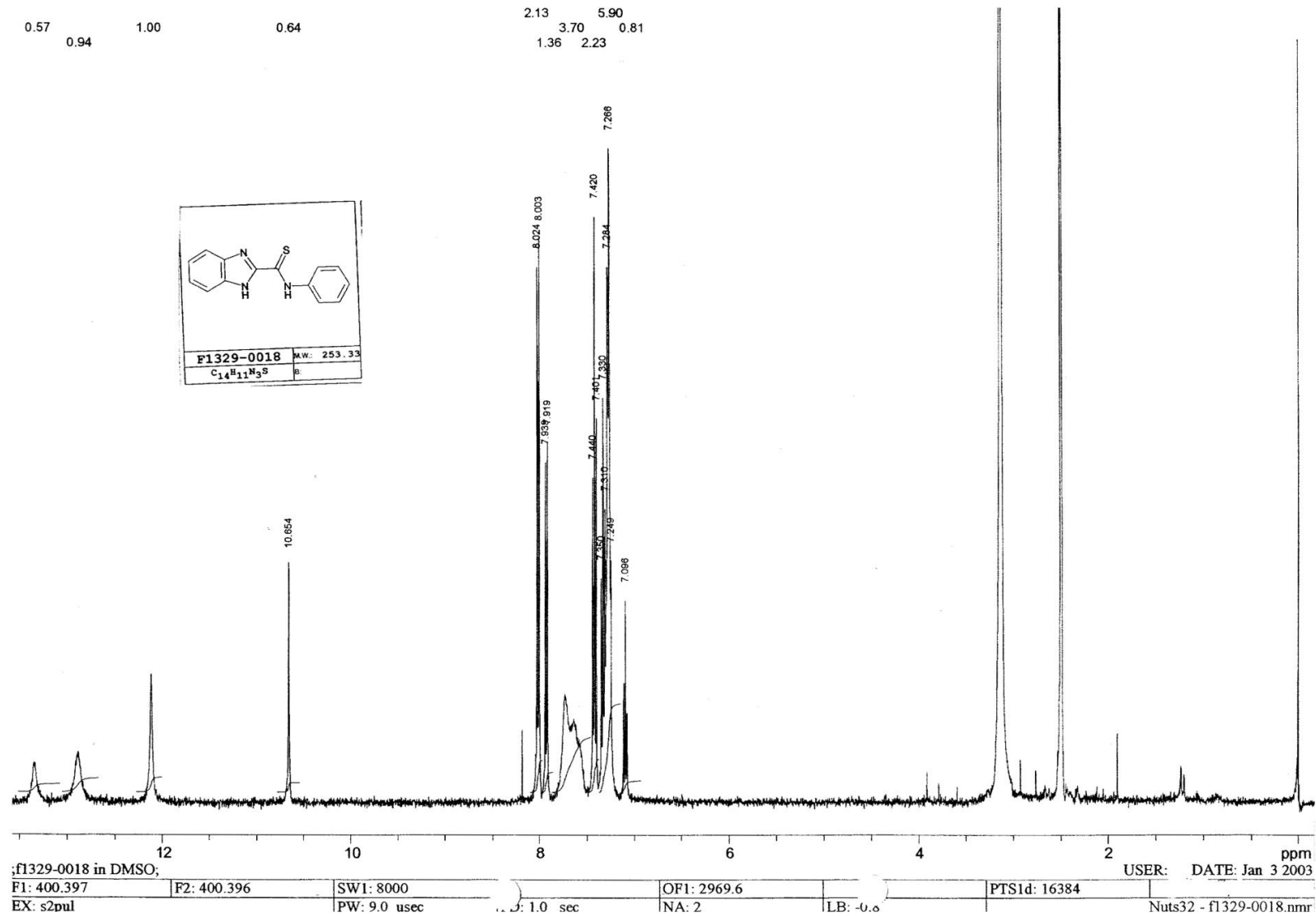


Рис. Д.2. ¹H ЯМР-спектр N-фенілбензімідазол-2-карботіоаміду

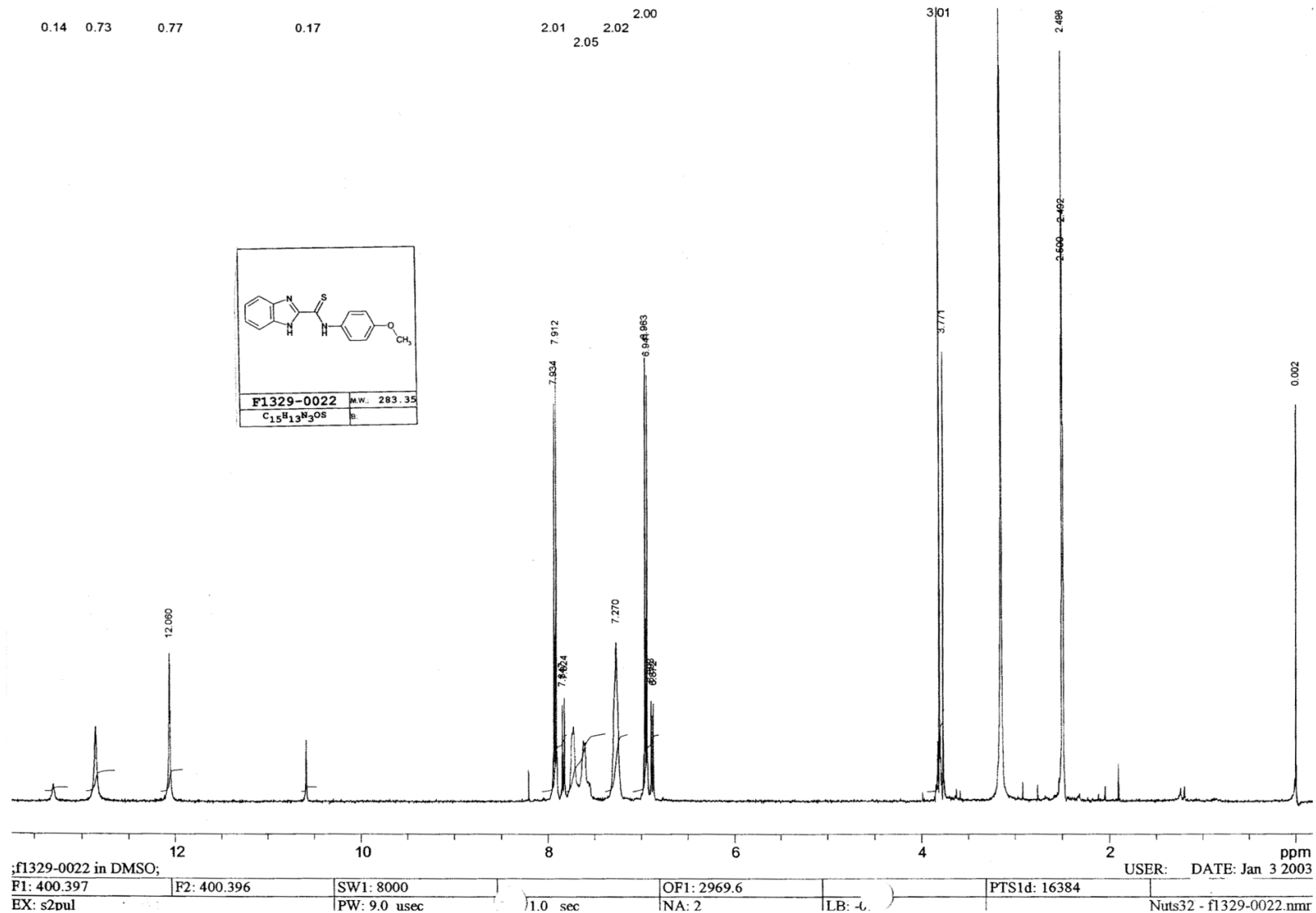


Рис. Д.3. ¹H ЯМР-спектр N-p-анізілбензімідазол-2-карботіоаміду

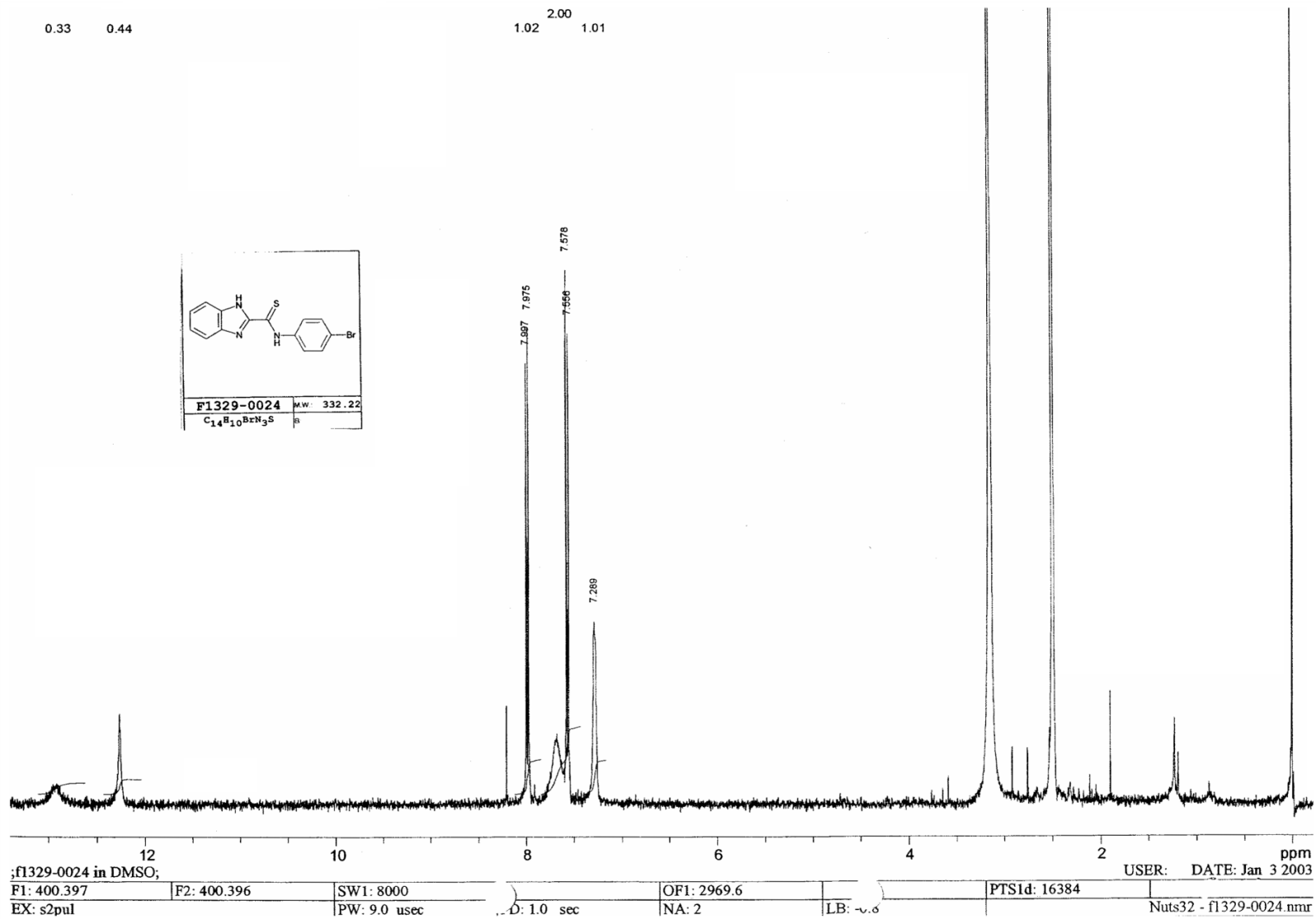


Рис. Д.4. ¹H ЯМР-спектр N-р-бромбензімідазол-2-карботіоаміду

/CHEM B0182661 .Opr: SHUMSKIY A.N.; SOLV: DMSO;

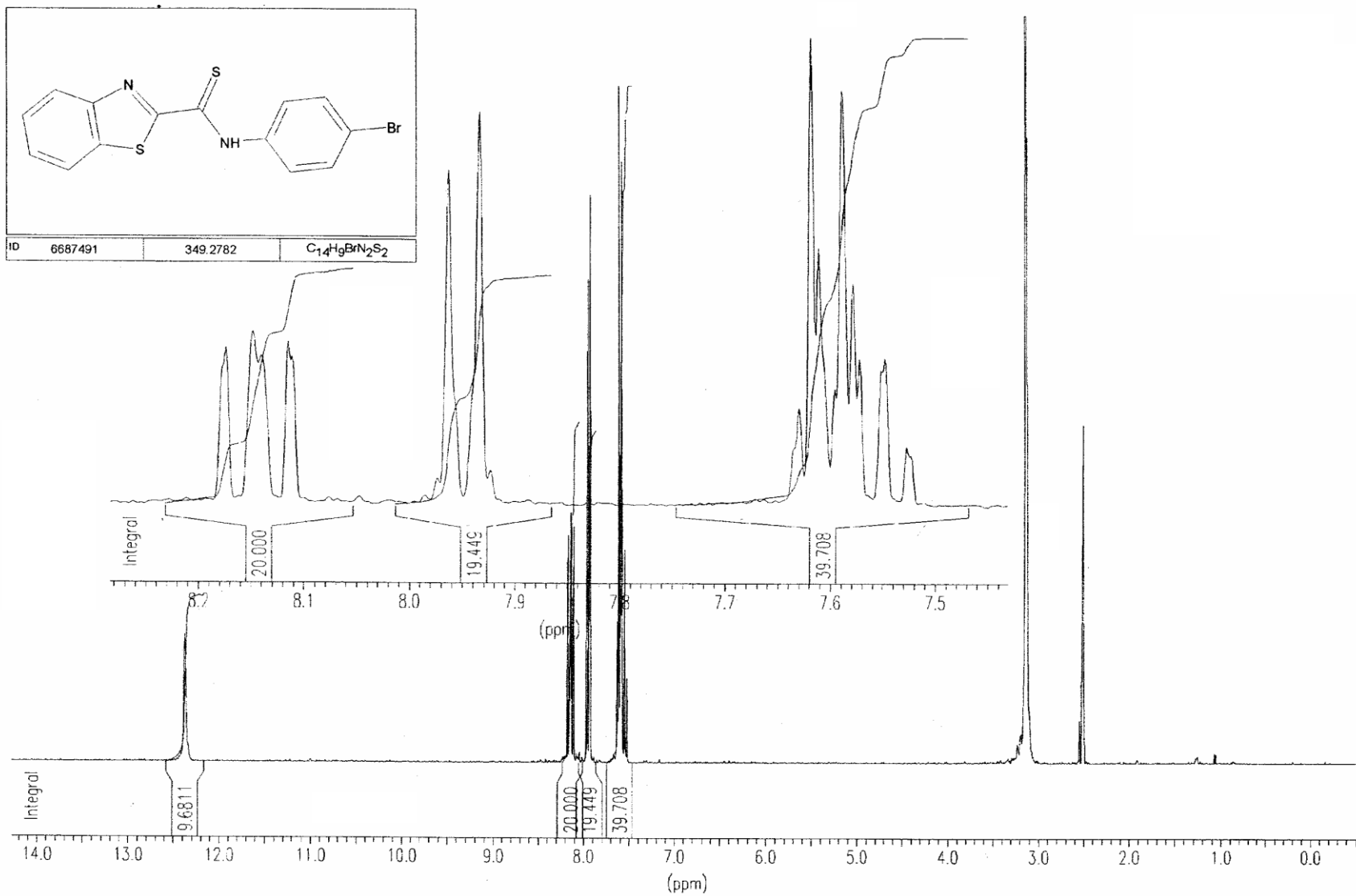


Рис. Д.5. ¹H ЯМР-спектр N-р-бромбензтіазол-2-карботіоаміду

Додаток Ж

Фізико-хімічні властивості гетероциклічних тіоамідів

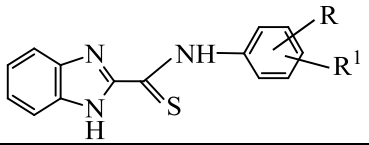
Таблиця Ж.1

Фізико-хімічні властивості ариламідів бензтіазоліл-2-тіокарбонової кислоти

| Сполука | | | | Брутто-формула | Знайдено Виразувано, % | | ¹ H ЯМР, δ, м. д. | T _{пл} , °C | Вихід, % |
|---------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------------|--|---------------------------|-----------------------|---|-------------------------|-------------|
| | R | R ¹ | R ² | | N | S | | | |
| <u>A.13</u> 2.9 | H | H | CH ₃ -3 | C ₁₅ H ₁₂ N ₂ S ₂ | $\frac{10,16}{9,85}$ | $\frac{22,18}{22,55}$ | 2,40с (3H, CH ₃); 7,12д, 7,33т, 7,51 – 7,63м (4H, C _{Ar} -H), 7,75т, 8,14д (4H, C _{Het} -H); 12,18с (1H, NH) | 104–106 | 8,5 |
| <u>A.14</u> 2.10 | H | H | OCH ₃ -2 | C ₁₅ H ₁₂ N ₂ OS ₂ | $\frac{8,94}{9,33}$ | $\frac{21,14}{21,35}$ | 3,99с (3H, CH ₃); 7,03т, 7,17д, 7,31т, 8,65д (4H, C _{Ar} -H); 7,54т, 7,61т, 8,13м (4H, C _{Het} -H); 11,74с (1H, NH) | 106–107 | 24,0 |
| <u>A.15</u> 2.11 | H | H | OC ₂ H ₅ -4 | C ₁₆ H ₁₄ N ₂ OS ₂ | $\frac{9,24}{8,91}$ | $\frac{20,08}{20,40}$ | 1,38м (3H, CH ₃), 4,07м (2H, CH ₂); 6,94д, 7,88д (4H, C _{Ar} -H); 7,52т, 7,58т, 8,10д (4H, C _{Het} -H); 12,21с (1H, NH) | 127–128 | 72,0 |
| <u>A.16</u> 2.12 | H | CH ₃ -2 | CH ₃ -4 | C ₁₆ H ₁₄ N ₂ S ₂ | $\frac{9,67}{9,39}$ | $\frac{21,80}{21,49}$ | 2,22с, 2,35с (6H, 2-CH ₃ , 4-CH ₃); 7,05 – 7,25м (3H, C _{Ar} -H); 7,52 – 7,62м, 8,10 – 8,16т (4H, C _{Het} -H); 12,12с (1H, NH) | 139–141 | 40,0 |
| <u>A.17</u> 2.13 | H | CH ₃ -2 | CH ₃ -5 | C ₁₆ H ₁₄ N ₂ S ₂ | $\frac{9,05}{9,39}$ | $\frac{21,84}{21,49}$ | 2,12с, 2,35с (6H, 2-CH ₃ , 5-CH ₃); 7,08д, 7,17т (3H, C _{Ar} -H); 7,54т, 7,60т, 8,10 – 8,16м (4H, C _{Het} -H); 12,10с (1H, NH) | 132–133 | 18,0 |
| <u>A.18</u> 2.14 | CH ₃ -2 | CH ₃ -4 | CH ₃ -6 | C ₁₇ H ₁₆ N ₂ S ₂ | $\frac{9,24}{8,97}$ | $\frac{20,11}{20,53}$ | 2,11с, 2,26с (9H, 2-CH ₃ , 4-CH ₃ , 6-CH ₃); 6,90с (2H, C _{Ar} -H); 7,55м, 8,06м (4H, C _{Het} -H); 12,20с (1H, NH) | 175,5– 178 | 35,0 |
| <u>A.19</u> 2.15 | H | H | Cl-2 | C ₁₄ H ₉ ClN ₂ S ₂ | $\frac{9,64}{9,19}$ | $\frac{20,65}{21,04}$ | 7,38т, 7,43т, 7,59д, 7,94д (4H, C _{Ar} -H); 7,54т, 7,60т, 8,09д, 8,15д (4H, C _{Het} -H); 12,09с (1H, NH) | 168–169 | 22,0 |
| <u>A.20</u> 2.16 | H | H | Cl-4 | C ₁₄ H ₉ ClN ₂ S ₂ | $\frac{9,43}{9,19}$ | $\frac{21,75}{21,04}$ | 7,46д, 7,98д (4H, C _{Ar} -H); 7,53т, 7,60т, 8,13д, 8,16д (4H, C _{Het} -H); 12,40с (1H, NH) | 159–161 | 20,0 |
| <u>A.21</u> 2.17 | H | H | Br-4 | C ₁₄ H ₉ BrN ₂ S ₂ | $\frac{8,37}{8,02}$ | $\frac{17,96}{18,36}$ | 7,59д, 7,95д (4H, C _{Ar} -H); 7,54т, 7,60м, 8,15м (4H, C _{Het} -H); 12,37с (1H, NH) | 158,5– 159,5 | 17,0 |

Примітка. Вихід сполук A.13–A.17 наведено після потрійної перекристалізації в такій послідовності: I – водний *i*-C₃H₇OH; II – водний 5 % розчин NaOH; III – водний CH₃OH

Фізико-хімічні властивості ариламідів бензімідазоліл-2-тіокарбонової кислоти

| Сполука |  | | Брутто-формула | Знайдено Вираховано, % | | ¹ H ЯМР, δ, м. д. | T _{пл} , °C | Вихід, % |
|----------------------------|---|-----------------------------------|--|---------------------------|-----------------------|--|-------------------------|-------------|
| | R | R ¹ | | N | S | | | |
| <u>A.22</u> <u>2.18</u> | H | CH ₃ -2 | C ₁₅ H ₁₃ N ₃ S | $\frac{15,40}{15,72}$ | $\frac{11,71}{11,99}$ | 2,30с (3H, CH ₃); 7,30м, 7,47т, 7,63д, 7,75д (8H, C _{Ar} -H, C _{Ar} -H); 11,92с, 12,90с (2H, NH, NH) | 124–126 | 15,5 |
| <u>A.23</u> <u>2.19</u> | H | OCH ₃ -2 | C ₁₅ H ₁₃ N ₃ OS | $\frac{14,60}{14,83}$ | $\frac{11,74}{11,32}$ | 4,00с (3H, CH ₃); 7,04т, 7,17д, 7,30т, 7,62д, 7,76д, 8,98д (8H, C _{Ar} -H, C _{Ar} -H); 11,77с, 12,92с (2H, NH, NH) | 171,5–173 | 25,0 |
| <u>A.24</u> <u>2.20</u> | H | OC ₂ H ₅ -4 | C ₁₆ H ₁₅ N ₃ OS | $\frac{14,51}{14,13}$ | $\frac{10,45}{10,78}$ | 1,40м (3H, CH ₃), 4,00 – 4,10м (2H, CH ₃); 6,97д, 7,92д (4H, C _{Het} -H); 12,05с, 12,85с (2H, NH, NH) | 171–172 | 17,0 |
| <u>A.25</u> <u>2.21</u> | CH ₃ -2 | CH ₃ -4 | C ₁₆ H ₁₅ N ₃ S | $\frac{14,54}{14,93}$ | $\frac{11,75}{11,40}$ | 2,26с, 2,35с (6H, CH ₃ , CH ₃); 7,08т, 7,30т, 7,62д, 7,74д (7H, C _{Ar} -H, C _{Ar} -H); 11,90с (1H, NH), 12,85с (1H, NH _{гет}) | 142–144 | 11,5 |
| <u>A.26</u> <u>2.22</u> | H | Cl-4 | C ₁₄ H ₁₀ ClN ₃ S | $\frac{14,88}{14,60}$ | $\frac{11,45}{11,14}$ | 7,42д, 7,06д, (4H, C ₆ H ₄); 7,28т, 7,68шс (4H, C _{Het} -H); 12,22с (1H, NH), 12,90шс (1H, NH _{гет}) | 168–169 | 32,0 |
| <u>A.27</u> <u>2.23</u> | H | Br-4 | C ₁₄ H ₁₀ BrN ₃ S | $\frac{12,41}{12,65}$ | $\frac{9,82}{9,65}$ | 7,59д, 8,00д, (4H, C _{Ar} -H); 7,30д, 7,62 – 7,82м (4H, C _{Het} -H); 12,20с, (1H, NH); 12,92с (1H, NH _{гет}) | 159,5–160,5 | 70,5 |
| <u>A.28</u> <u>2.24</u> | H | F-4 | C ₁₄ H ₁₀ FN ₃ S | $\frac{15,31}{15,49}$ | $\frac{11,42}{11,82}$ | 2,50д, 3,04с (3H, CH ₃); 7,27м, 7,68м, (4H, C _{Het} -H); 7,55с, 7,88д (3H, C _{Ar} -H); 11,80с, (1H, NH); 12,90с (1H, NH _{гет}) | 173–175 | 19,0 |

Примітка: вихід сполук A.22 – A.28 наведено після потрійної перекристалізації в такій послідовності: I – водний ізо-C₃H₇OH; II – водний 5 % розчин NaOH; III – водний CH₃OH

Додаток 3

Акти впровадження результатів дисертаційних досліджень

ЗАТВЕРДЖУЮ

Технічний директор ТОВ
«Подільські екологічні
системи і технології»

П. І. Смірнов

10 2016 р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи «Прямий синтез координаційних сполук Купруму(II) з тіоамідами різного заміщення» старшого викладача кафедри фармацевтичної хімії Вінницького національного медичного університету ім. М. І. Пирогова Діденко Наталії Олександрівни

Ми, нижче найменовані члени комісії у складі: голови комісії головного технолога, к. х. н. Тітова Т. С. та членів комісії технолога по виробництву Вернигора Ю. М. і лаборанта хімічної лабораторії Бойченко О. С. склали цей акт про те, що з 15.10.2015 по 15.10.2016 року технічним персоналом ТОВ «Подільські екологічні системи і технології» були проведені промислові випробовування мастильної композиції на основі солідолу Ж ГОСТ 1033-79, до складу якого вводили 0,5 % хелатів Купруму(II) з гетероциклічними тіоамідами, що були отримані при виконанні дисертаційної роботи Діденко Н. О.

Випробовування проводились в цеху виробництва рідких мийних засобів для побутової хімії на реакторі об'ємом 6,3 м³ з електроприводом та рамною мішалкою. Характеристика привода/редуктора: тип редуктора ВД-IV, тип електродвигуна АО-51-1 потужністю 4,5 кВт, число обертів мішалки – 32 оберти/хв. Парою тертя служили валкові підшипники із їх змащенням солідолом Ж ГОСТ 1033-79 у порівнянні із запропонованою мастильною композицією. Мастильну композицію вводили в пару тертя шляхом точкового спринцювання. При цьому в процесі експлуатації реактора/редуктора відмічали стійкий режим експлуатації без нагрівання пари тертя та витікання дослідженої мастильної композиції. В жовтні 2016 року був проведений профілактичний огляд валкових підшипників і стану самої мастильної композиції. Поверхня валкових підшипників чиста, прозора, без накатів та тріщин. Сама мастильна композиція за термін експлуатації не зазнала термічних або хімічних змін.

ВИСНОВКИ

1. Отримані в дисертаційній роботі Діденко Н. О. «Прямий синтез координаційних сполук Купруму(II) з тіоамідами різного заміщення» хелати Купруму(II) з гетероциклічними тіоамідами в складі мастильних композицій (солідол Ж ГОСТ 1033-79 + хелат Купруму(II) з гетероциклічними тіоамідами, 0,5 %) мають високі протизношувальні властивості, які можна успішно використовувати у високонавантажених парах тертя.

2. Використання дослідженої мастильної композиції дозволило зменшити періодичність зміни солідолу Ж ГОСТ 1033-79 та його кількість в 3,7 рази.

Голова комісії


Т. С. Тітов

Члени комісії


Ю. М. Вернигора


О. С. Бойченко



ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший проректор з науково-педагогічної роботи по організації навчального процесу та його науково-методичного забезпечення

О. Н. Романюк

« 21 » _____ 2016 р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи старшого викладача кафедри фармацевтичної хімії Вінницького національного медичного університету ім. М. І. Пирогова Діденко Н. О. «Прямий синтез координаційних сполук Купруму(II) з тіоамідами різного заміщення» в навчальний процес

Комісія у складі директора Інституту екологічної безпеки та моніторингу довкілля, д.т.н., професора Петрука В. Г., заступника директора Інституту екологічної безпеки та моніторингу довкілля з навчально-методичної роботи, к.т.н., доцента Васильківського І. В., завідувача кафедри екології та екологічної безпеки, к.т.н., доцента В. А. Іщенко склала цей акт про те, що у Вінницькому національному технічному університеті для студентів спеціальності 101 «Екологія» були впроваджені у навчальний процес такі результати кандидатської дисертаційної роботи Діденко Н. О.:

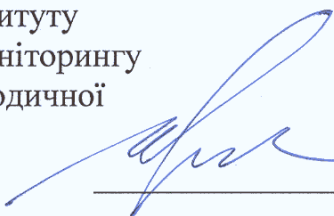
- результати дослідження прямого синтезу координаційних сполук з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами;
- результати дослідження складу та будови синтезованих сполук з використанням сучасних фізико-хімічних методів аналізу.

Таким чином, комісія констатує, що наведені результати дисертаційної роботи Діденко Н. О. використовуються у навчальному процесі під час викладання дисциплін «Хімія з основами біогеохімії», «Органічна хімія в технологічних процесах», «Фізико-хімічні методи аналізу навколишнього середовища».

Директор Інституту екологічної безпеки та моніторингу довкілля, д.т.н., професор


В. Г. Петрук

Заступник директора Інституту екологічної безпеки та моніторингу довкілля з навчально-методичної роботи, к.т.н., доцент


І. В. Васильківський

Завідувач кафедри екології та екологічної безпеки, к.т.н., доцент


В. А. Іщенко

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
Вінницького державного педагогічного
університету ім. М. Коцюбинського



А. М. Коломієць

12

2016 р.

АКТ

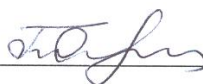
впровадження результатів дисертаційної роботи старшого викладача кафедри фармацевтичної хімії Вінницького національного медичного університету ім. М. І. Пирогова Діденко Н. О. «Прямий синтез координаційних сполук Купруму(II) з тіоамідами різного заміщення» в навчальний процес

Члени комісії у складі: завідувача кафедри хімії та методики навчання хімії к. пед. н., доцента Блажка О. А.; к. т. н., доцента Василінич Т. М.; к. т. н., доцента Петрук Г. Д. склали цей акт про те, що у Вінницькому державному педагогічному університеті ім. М. Коцюбинського на кафедрі хімії та методики навчання хімії під час викладання дисциплін «Неорганічна хімія», «Біологічна хімія», «Фізико-хімічні методи дослідження» для студентів спеціальності «Хімія» впроваджені в навчальний процес такі результати кандидатської дисертаційної роботи Діденко Н. О.:

- результати дослідження прямого синтезу координаційних сполук Купруму(II) з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами;
- результати дослідження складу та будови синтезованих координаційних сполук Купруму(II) сучасними фізико-хімічними методами аналізу;
- результати дослідження функціональних властивостей синтезованих координаційних сполук Купруму(II), Кобальту(II) та Цинку як регуляторів росту рослин.

Таким чином, комісія констатує, що наведені результати дисертаційної роботи Діденко Н. О. використовуються в навчальному процесі у Вінницькому державному педагогічному університеті ім. М. Коцюбинського.


Завідувач кафедри хімії та
методики навчання хімії,
к. пед. н., доцента

 О. А. Блажко

Доцент кафедри хімії та
методики навчання хімії,
к.т.н., доцент

 Т. М. Василінич

Доцент кафедри хімії та
методики навчання хімії,
к.т.н., доцент

 Г. Д. Петрук