

УДК 541.49.+546.302.+546.76.

ПРЯМИЙ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИЙ ОДНОСТАДІЙНИЙ ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК 3d-МЕТАЛІВ З АЛІЦИКЛІЧНИМИ ДИКАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ

Ортікова В.В., Чундак С.Ю., Бузаш В.М.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Диакво-біс-дикарбоксилатні координаційні сполуки 3d-металів, синтезовані і досліджені на кафедрі екології та охорони навколишнього середовища, хімічного факультету УжНУ, виявили високий рівень біологічної дії: бактерицидної, фунгіцидної, рістрегулюючої, а також знайшли застосування в якості стабілізаторів та фотосенсибілізаторів для вторинних полімерів. У зв'язку з цим у майбутньому, в процесі відродження й стабілізації економіки України, виникла потреба в оновленні асортименту ефективних сільськогосподарських фунгіцидів, регуляторів росту рослин, стабілізаторів та фотосенсибілізаторів для вторинних полімерів, здатних регулювати термін експлуатації виробів із вторинних термопластів, що обумовить потребу в організації їх промислового випуску [1, 2].

Останнім часом все більший інтерес привертають до себе високоєфективні фунгіциди нових класів внаслідок швидкого звикання грибків до використовуваних у сільському господарстві препаратів. До таких фунгіцидів відносяться і координаційні сполуки 3d-металів з аліциклическими дикарбонowymi кислотами, які недавно були синтезовані на кафедрі екології та охорони навколишнього середовища УжНУ. Ці сполуки є перспективними фунгіцидами, для їх виробництва є в наявності непогана вітчизняна сировинна база, що є дуже важливим для можливої організації їх виробництва.

Однак, якщо синтезувати згадані фунгіциди традиційним шляхом – взаємодією

солей перехідних металів з відповідними дикарбоксилатами лужних металів, то таке виробництво буде екологічно непридатним і вимагатиме значних матеріальних, фінансових і людських ресурсів для утилізації відходів.

У зв'язку з вищенаведеним, враховуючи високий рівень екологічних вимог до новостворюваних виробництв, вельми актуальним стає завдання розробки наукових основ для організації маловідходних та безвідходних енергозаощаджуючих виробництв.

Мета дослідження полягає у розробці прямого одностадійного екологічно безпечного та енергозаощаджуючого електросинтезу координаційних сполук Кобальту(II), Купруму(II) та Цинку(II) з біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-2,3-цис-дикарбонowoю кислотою (H₂L) [3-5].

У зв'язку з цим були сформульовані основні завдання дослідження:

- аналіз літературних даних стосовно реалізації прямого одностадійного екологічно безпечного та енергозаощаджуючого електросинтезу координаційних сполук;

- вивчення складу та хімічної будови координаційних сполук з метою встановлення тотожності координаційних сполук синтезованих методами класичного хімічного та електросинтезу;

- дослідження можливості розробки безперервного способу електросинтезу досліджуваних координаційних сполук;

- з точки зору заощадження енергоресурсів розглянути можливість використання побічного продукту синтезу - газоподібного водню в якості енергоносія;

- забезпечення повної відсутності у розробленому промисловому варіанті електросинтезу диакво-біс-дикарбоксилатних координаційних сполук 3d-металів токсичних твердих і рідких скидів та газових викидів у довкілля.

В ході дослідження було доведено, що одержані електросинтезом координаційні сполуки ідентичні як за своїм хімічним складом, так і по хімічній будові координаційних поліедрів аналогічним координаційним сполукам, отриманим класичним хімічним методом.

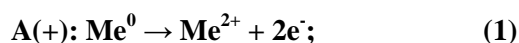
Розроблений нами спосіб прямого одностадійного екологічно безпечного та енергозаощаджуючого електросинтезу координаційних сполук Кобальту(II), Купруму(II) та Цинку(II) з біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-2,3-цис-дикарбоною кислотою зможе бути використаний для промислового одержання нових сільськогосподарських фунгіцидів, регуляторів росту рослин та стабілізаторів і фотосенсибілізаторів для вторинних термопластів [6].

Експериментальна частина

Прямий одностадійний екологічно безпечний і енергозаощаджуючий електросинтез координаційних сполук Кобальту(II), Купруму(II), та Цинку(II) з біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-2,3-цис-дикарбоною кислотою [4, 7].

Хімізм процесу:

Анодний процес:

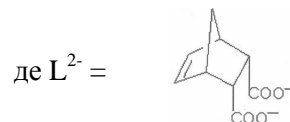
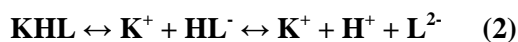


де: $Me^{2+} = Co(II), Cu(II), Zn(II)$.

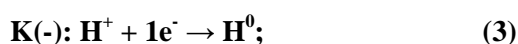
В якості анодного матеріалу використовували відповідні металічні пластини, що використовуються в гальванічних виробництвах, в яких вміст

основного металу складає не нижче 99,95 – 99,99 %.

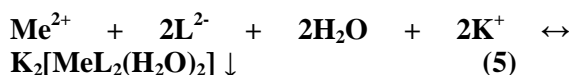
В якості електроліту нами використовувався водний розчин кислоти калійної солі біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-2,3-цис-дикарбоною кислоти:



Катодний процес:



При цьому в водному розчині електроліту в міжелектродному просторі відбувається синтез координаційних сполук згідно рівняння хімічної реакції:



Утворені при цьому координаційні сполуки відповідних 3d-металів випадають в осад, який фільтруванням відокремлюють від маточного розчину, послідовно промивають на фільтрі трьома порціями холодної дистильованої води, етанолу і висушують до сталої маси у вакуум-ексикаторі над плавленим безводним $CaCl_2$.

Для синтезу координаційних сполук брали розчин, що містив 0,02 моля (4,41 г) калієвої солі біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-2,3-цис-дикарбоною кислоти та 50 см³ дистильованої води.

Фізико-хімічні методи дослідження координаційних сполук

Втрата маси аноду в процесі електросинтезу, кількість і вихід координаційних сполук та газоподібного водню приведені в Табл. 1.

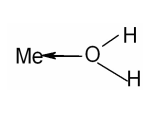
Таблиця 1. Втрата маси аноду, кількість і вихід координаційних сполук та водню в процесі електросинтезу

№ п / п	Координаційна сполука	KHL		Втрата аноду		Вихід $K_2[MeL_2(H_2O)_2]$		Колір коорд. сполуки	Вихід H_2	
		г	моль	г	моль	г	% від теор.		см ³ (н.у.)	% від теор.
1	$K_2[CoL_2(H_2O)_2]$	4,41	0,02	0,58	0,0098	5,23	98,03	Рожевий	219,6	98
2	$K_2[CuL_2(H_2O)_2]$	4,41	0,02	0,6	0,0095	5,11	95,00	Синій	212,8	95
3	$K_2[ZnL_2(H_2O)_2]$	4,41	0,02	0,64	0,0098	5,29	98,00	Білий	219,5	98

Інфрачервоні спектри одержаних електросинтезом координаційних сполук $Co(II)$, $Cu(II)$ та $Zn(II)$ реєструвались на спектрофотометрі UR-20 з використанням

методики пресування зразків у таблетках з KBr [10]. Віднесення коливних частот в ІЧ-спектрах досліджуваних сполук приведено в Табл. 2.

Таблиця 2. Віднесення коливань частот в ІЧ-спектрах координаційних сполук складу $K_2[MeL_2(H_2O)_2]$

№ п/п	Віднесення поглинання, см ⁻¹	смуг	Me					
			Co^{2+}		Cu^{2+}		Zn^{2+}	
			Класичн. синтез [7]	Електро- синтез	Класичн. синтез [7]	Електро- синтез	Класичн. синтез [7]	Електро- синтез
1	$\nu(OH)$		3318	3320	3364	3367	3374	3370
2	$\Delta\nu(OH)$		282	280	236	233	226	230
3	$\nu(COO)_{as}$		1570	1573	1581	1584	1570	1573
4	$\nu(COO)_s$		1444	1447	1442	1445	1432	1435
5	$\Delta\nu(COO)$		126	126	139	139	138	138
6	$\delta(HOH)$		1737	1740	1729	1732	1744	1747
7		Маятникові	887	890	860	863	850	853
8		Віяльні	728	731	728	731	714	717
9		Трансляційні	688	691	695	698	698	698
10	Відносний ступінь ковалентності зв'язку Me^{2+} -карбоксил, %		14,0	14,0	25,5	25,5	20,0	20,0

Визначення вмісту металу у складі синтезованих координаційних сполук виконували комплексометричним методом [8, 9].

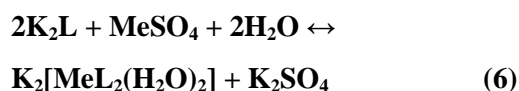
$K_2[CoL_2(H_2O)_2]$: знайдено % Co - 11,07; 11,11. Для $C_{18}H_{20}CoK_2O_{10}$ обчислено % Co - 11,04.

$K_2[CuL_2(H_2O)_2]$: знайдено % Cu - 11,80; 11,76. Для $C_{18}H_{20}CuK_2O_{10}$ обчислено % Cu - 11,81.

$K_2[ZnL_2(H_2O)_2]$: знайдено % Zn - 12,03; 12,17. Для $C_{18}H_{20}ZnK_2O_{10}$ % Zn - 12,10.

Із приведених в Табл. 2. результатів ІЧ-спектроскопічного дослідження синтезованих нами електросинтезом координаційних сполук та відповідних сполук, отриманих методом класичного синтезу, очевидно, що по всім ІЧ-спектроскопічним показникам синтезовані електросинтезом сполуки практично ідентичні сполукам, одержаним методом класичного синтезу [10, 11].

Як свідчать отримані нами експериментальні результати, прямий електросинтез координаційних сполук Кобальту(II), Купруму(II) та Цинку(II) дозволяє одержувати сполуки, ідентичні за своїм якісним, кількісним складом та хімічною будовою координаційних поліедрів аналогічним координаційним сполукам, одержаних методами класичного синтезу із солей перехідних металів та відповідних дикарбоксилатів калію [11, 13]:



Як видно із рівняння хімічної реакції (6), маточний розчин після відокремлення осаду координаційної сполуки від водної фази, містить калієві солі (сульфату, хлориду, нітрату або інші) та рівноважні кількості не закомплексованого L^{2-} та іонів 3d-перехідних металів, а також розчинену у воді частину координаційної сполуки [11-14]. Ці компоненти маточного розчину роблять класичний хімічний метод синтезу диакво-біс-дикарбоксилатних координаційних сполук на сьогоднішній день екологічно не прийнятним у промислових масштабах, оскільки це вимагає установки додаткових очисних споруд, додаткових виробничих площ, додаткового обслуговуючого персоналу, додаткових витратних матеріалів на нейтралізацію компонентів маточного розчину. Все це може суттєво підвищити собівартість промислового виробництва згаданих координаційних сполук і знизити їх конкурентоспроможність, що звичайно не бажано.

На протигагу класичному методу електросинтез згаданих координаційних сполук позбавлений цих вад.

Переваги та недоліки прямого одностадійного екологічно безпечного і енергозощаджуючого електросинтезу диакво-біс-дикарбоксилатних координаційних сполук

Переваги прямого одностадійного електросинтезу диакво-біс-дикарбоксилатних координаційних сполук над методом класичного їх синтезу стають ще вагомішими при переході від періодичного до безперервного способу виробництва.

У зв'язку з цим нами розроблено принципову технологічну схему безперервного прямого одностадійного електросинтезу диакво-біс-дикарбоксилатних координаційних сполук 3d-металів. Розроблена нами промислова установка є компактною, простою в експлуатації і може бути виготовлена із стандартних одиниць технологічного обладнання яке виготовляється на вітчизняних підприємствах.

Хімізм процесу електросинтезу диакво-біс-дикарбоксилатних координаційних сполук нам чітко демонструє відсутність скидів твердих і рідких токсичних відходів у довкілля.

Газові ж викиди являють собою чистий електролітичний водень, який передбачається використовувати в якості екологічно чистого енергоносія:



На перший погляд, загальним недоліком електрохімічних процесів є висока вартість споживаної електроенергії. Однак, це не завжди так.

У нашому випадку електросинтезу координаційних сполук є реальна можливість компенсувати не просто якусь частину енергії, витраченої на електросинтез, а повернути у виробництво більшу частину енерговитрат за рахунок використання H_2 в якості енергоносія.

$$\Delta G_{\text{утв.}298^\circ \text{H}_2\text{O}}^0 = -237,2 \text{ кДж/моль} \\ (-56,72 \text{ ккал/моль}).$$

Таким чином, при витраті електроенергії постійного струму в кількості 1 кВт×год (без врахування втрат електроенергії на подолання омичного опору

та інших непродуктивних втрат) теоретичний вихід, наприклад, $K_2[ZnL_2(H_2O)_2]$ складатиме 8194,4 г (15,177 моль) та H_2 - 340 л (н.у.) (15,177 моль), енергетична цінність якого при окисненні до H_2O складатиме:

$$Q = 237,2 \text{ кДж/моль} \cdot 15177 \text{ моль} = 3600 \text{ кДж} - 1 \text{ кВт}\cdot\text{год.}$$

Без врахування непродуктивних енерговитрат в процесі електросинтезу координаційних сполук, кількість енергії витраченої на електросинтез координаційних сполук практично повністю компенсується енергією, що виділяється при окисненні H_2 до H_2O .

Таким чином, розроблений нами прямий одностадійний електросинтез

координаційних сполук Кобальту(II), Купруму(II) та Цинку(II) з біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-цис-2,3-дикарбоною кислотою характеризується не тільки належною екологічною чистотою, але і являється енергозаощаджуючим техпроцесом. На сьогоднішній день це є надзвичайно важливим з точки зору раціонального використання енергоресурсів.

В Таблиці 3 приведено очікувані питомі виходи продуктів прямого одностадійного електросинтезу координаційних сполук $K_2[MeL_2(H_2O)_2]$, де $Me^{2+} = Co^{2+}; Cu^{2+}; Zn^{2+}$ в розрахунку на 1 кВт-год витраченої електроенергії.

Таблиця 3. Очікувані питомі виходи продуктів прямого одностадійного електросинтезу координаційних сполук $K_2[MeL_2(H_2O)_2]$

№ п/п	Показник	Координаційні сполуки			H_2
		Co(II)	Cu(II)	Zn(II)	
1	моль/кВт-год	15,177	15,177	15,177	15,177
2	кг/кВт-год	8,097	8,167	8,1944	0,0304
3	н.у./кВт-год	-	-	-	340 л (н.у.)
4	$\Delta G^{\circ}_{утв.298^{\circ} H_2O}$, кДж/моль	-	-	-	-237,2

Висновки

1. Розроблено прямий одностадійний екологічно безпечний і енергозаощаджуючий електросинтез координаційних сполук Кобальту(II), Купруму(II), Цинку(II) з біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-2,3-цис-дикар-боною кислотою.

2. Методами елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії доведено, що склад та хімічна будова одержаних електросинтезом координаційних сполук ідентичні аналогічним сполукам, отриманих методами класичного хімічного синтезу.

3. Екологічна безпечність запропонованого нами прямого одностадійного електросинтезу диакво-біс-дикарбоксилатних координаційних сполук забезпечується повною відсутністю твердих, рідких скидів та газових викидів у довкілля.

4. Значного енергозаощадження в процесі електросинтезу координаційних сполук досягнуто за рахунок можливого використання побічного продукту виробництва - Гідрогену – в якості високоефективного та екологічно чистого

енергоносія. При цьому тепловий ефект спалювання H_2 з утворенням H_2O майже практично повністю перекидає витрати електроенергії для проведення процесу електросинтезу координаційних сполук.

Література

1. Басканов Ю.А., Шаповалов А.А. Регуляторы роста растений. - М.: Знание, 1982. - №6. - С.7-9.
2. Верзилов В.Ф. Регуляторы роста растений и их применение в растениеводстве. - М.: Наука, 1971. - С.45-46.
3. Гуля А.П., Гэрбэлэу Н.В., Обрежа Е.П., Бузаш В.М. Исследование комплексообразования в водных растворах оксованадия методами ЯМР // Журн. неорган. химии. - 1977. - 22, N.1. - С.128-133.
4. Лемкуль Х.В. Электрохимия органических соединений. - под ред. М.Байзера. М.: Мир. - 1976. - 442 с.
5. Бузаш В.М., Гербелеу Н.В. Координаційні сполуки 3d-металів зі змішаними лігандами // Наук. Вісник Ужгородського ун-ту, Серія Хімія. - 1999. - Вип.4. - С.43-52.

6. Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. – Л.: Наука. - 1990. - 129 с.

7. Kharisov V.I., Blanco L.M. Poster: Direct electrosynthesis of coordination compounds // XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Ростов-на-Дону. - 25-29 июня 2001 г. - С.465-466.

8. Гарновский А.Д., Харисов Б.И., Бурлов А.С., Васильченко И.С., Гарновский Д.А., Ураев А.И., Борисенко Р.Н., Бланко Л.М. Постер: Прямой электрохимический синтез металлохелатов. // Международная конференция «Физико-химические основы новейших технологий XXI века». - 30 мая - 4 июня 2005 г. М.: - 2005. - С.246.

9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Мир. - 1970. - 342 с.

10. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. - М.: Мир. - 1966. - 411 с.

11. Ортікова В.В., Бузаш В.М., Чундак С.Ю. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-цис-2-карбокси-3-карбокс(N,N-диетанол)-амідом.

Будова, властивості та термічні перетворення // Наук. Вісник Ужгород. ун-ту, Серія Хімія. – 2007. - Вип. 18. - С.208-215.

12. Ортікова В.В., Бузаш В.М., Чундак С.Ю. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-цис-2-карбокси-3-карбокс(N,N-диетанол)-амідом // Наук. Вісник Ужгород. ун-ту, Серія Хімія. – 2008. - Вип. 20. - С.117-123.

13. Безніщенко А.О. Прямий синтез, будова та властивості діамінних гетерометалічних Mn/M (M=Cu, Co) комплексів: Автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.01 / КНУ ім. Т.Шевченка. - Київ, 2009. - 19 с.

14. Нікітін С.О. Координаційні сполуки 3d-металів з 2-аміно-4(5n)-кетопхідними піролу та тіофену: Автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.01 / КНУ ім. Т.Шевченка. - Київ, 2010. - 20 с.

DIRECT ECOLOGICAL SAFE ONE-STAGE ELECTROSYNTHESIS OF COORDINATION COMPOUNDS OF 3D-METALS WITH DICARBONIC ACID

Orticova V.V., Chundak S.Yu., Buzash V.M.

The technique of direct one-stage ecologically safty electrosynthesis of coordination compounds of Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} with dicarbonic acid have been developed. The properties of new compounds were investigated by method of chemical analysis and UR-spectroscopy.