

УДК 541.49:546.732:546.47

**Г. Н. Хитрич<sup>1</sup>, Е. Ю. Лебедева<sup>2</sup>, И. И. Сейфуллина<sup>1</sup>,  
Ю. Н. Пушкарев<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина<sup>2</sup> Одесский национальный политехнический университет,  
химический факультет, кафедра органических и фармацевтических  
технологий,  
пр. Шевченко, 1, Одесса, 65044, Украина**ВЛИЯНИЕ БРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II)  
И ЦИНКА(II) С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ  
ТИОКАРБАМОИЛ-N'-ПЕНТАМЕТИЛЕНСУЛЬФЕНАМИДАМИ  
НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ  
ОЛИГОБУТАДИЕНА**

Синтезированы комплексы  $MBr_2$  ( $M = Co, Zn$ ) с N-замещенными тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидами (L) состава  $[MLBr_2]$  и изучено их влияние на термоокислительное структурирование олигобутадиена марки KRASOL LB-2000. Показана возможность получения покрытий лакокрасочного типа в процессе термического отверждения олигобутадиена при использовании в качестве катализаторов комплексов  $[CoLBr_2]$ .

Ключевые слова: сиккатив, тиокарбамоилсульфенамид, структурирование олигобутадиена, пиперидин.

Лакокрасочные материалы (ЛКМ) представляют собой многокомпонентные составы, которые при нанесении тонким слоем на твердую подложку высыхают с образованием лакокрасочного покрытия с заданными свойствами (растворимость, блеск, прочность и гибкость пленок, индукционный период, содержание трехмерного полимера). В качестве катализаторов окислительной полимеризации («высыхания») растительных масел, ускоряющих пленкообразование маслосодержащих ЛКМ, так называемых сиккативов, применяются растворимые в маслах и органических растворителях соли двухвалентных металлов. При этом соли кобальта(II) являются первичными (истинными) сиккативами, а соли цинка(II) — вспомогательными, или промоторами, которые активизируют первичные, хотя самостоятельного каталитического действия не проявляют. К наиболее распространенным органическим составляющим сиккативов относятся таллаты, резинаты, ацетилацетонаты, нафтенаты и др. Тем не менее, одной из актуальных задач лакокрасочной промышленности остается поиск новых эффективных сиккативов, которые, помимо указанных, обладали бы рядом других полезных свойств. Среди таких соединений, на наш взгляд, перспективными являются комплексы переходных металлов с тиокарбамоилсульфенамидами (ТСА), что обусловлено

особенностями их строения: наличием активных реакционных центров (S и N) и высокой лабильностью связи S-N. Следовательно, всестороннее изучение ТСА и комплексов на их основе позволит расширить спектр их практического применения (тонкий органический синтез, резиновая промышленность, сельское хозяйство, химия высокомолекулярных соединений и др. [1–3]).

Известно, что синтетические полимеры, в частности олигобутадиены, обладают значительной способностью к окислительному структурированию в тонких пленках кислородом воздуха, вследствие чего они могут быть использованы в качестве заменителей пищевых растительных масел для получения покрытий лакокрасочного типа [4]. В свою очередь, внедрение новых эффективных сиккативов позволит увеличить производство высококачественных лакокрасочных материалов и откроет новые направления развития лакокрасочной промышленности. Это определило цель и практическую направленность данной работы: синтезировать N-замещенные тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамиды (L), получить на их основе бромидные комплексы кобальта(II) и цинка(II), изучить свойства координационных соединений и определить возможность их использования в качестве катализаторов структурирования олигобутадиена.

### Материалы и методика эксперимента

В работе использовали  $\text{CoBr}_2$ , полученный обезвоживанием  $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , цинковую пыль,  $\text{HBr}$ ,  $\text{KI}$  квалификации «ч.д.а.», а также  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ , N,N-диметилдитиокарбамат натрия, пиперидин, морфолин, сероуглерод, гидроксид натрия квалификации «ч.». Бромид цинка получали взаимодействием цинковой пыли с  $\text{HBr}$  и  $\text{Br}_2$  по методике [5]. Органические растворители очищали стандартными способами [6]. Амины и сероуглерод очищали перегонкой. Пентаметилен- и оксидиэтилендитиокарбаматы натрия получали взаимодействием эквимольных количеств соответствующего амина (пиперидина, морфолина),  $\text{CS}_2$  и  $\text{NaOH}$  в охлажденном до  $-5-0$  °C водном растворе [7].

Синтез и идентификацию L осуществляли реакцией окислительной конденсации соответствующих дитиокарбаматов натрия и пиперидина по методике [8].

Комплексы кобальта(II) и цинка(II) с L получали по следующей методике: к насыщенным растворам безводных  $\text{CoBr}_2$  в ацетоне или  $\text{ZnBr}_2$  в диэтиловом эфире при комнатной температуре приливали эквимольные количества L в диэтиловом эфире. Осадки, образующиеся сразу же после сливания растворов, промывали небольшим количеством диэтилового эфира и высушивали на воздухе. Выходы составляли 62–92 %.

Элементный анализ осадков на содержание азота проводили по методу Дюма [9], галогенов и серы — Шенигера [9], кобальта(II) и цинка(II) — комплексометрически [10] (табл. 1).

Таблица 1

## Результаты элементного анализа комплексов

Соединение	Формула	Содержание (найдено/вычислено), %			
		N	S	Br	Co(Zn)
[CoL <sub>1</sub> Br <sub>2</sub> ]	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Co	$\frac{6,81}{6,62}$	$\frac{15,23}{15,16}$	$\frac{37,85}{37,77}$	$\frac{13,97}{13,93}$
[ZnL <sub>1</sub> Br <sub>2</sub> ]	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Zn	$\frac{6,64}{6,52}$	$\frac{15,02}{14,93}$	$\frac{37,31}{37,20}$	$\frac{15,28}{15,22}$
[CoL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Co	$\frac{6,18}{6,05}$	$\frac{13,94}{13,85}$	$\frac{34,62}{34,50}$	$\frac{12,79}{12,72}$
[ZnL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Zn	$\frac{6,14}{5,96}$	$\frac{13,75}{13,66}$	$\frac{34,12}{34,03}$	$\frac{13,98}{13,93}$
[CoL <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> ]	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Co	$\frac{6,19}{6,02}$	$\frac{13,88}{13,79}$	$\frac{34,42}{34,36}$	$\frac{12,74}{12,67}$
[ZnL <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> ]	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Zn	$\frac{6,11}{5,94}$	$\frac{13,71}{13,60}$	$\frac{33,98}{33,89}$	$\frac{13,92}{13,86}$

Дифрактограммы соединений получали на дифрактометре «Дрон-3» с CoK<sub>α</sub>-излучением и Fe-фильтром.

Молярную электропроводность комплексов рассчитывали из значений сопротивлений их 0,001 М растворов в ацетонитриле, измеренных на цифровом измерителе L.C.R. E7-8 в стеклянной ячейке с платиновыми электродами, покрытыми платиновой чернью, при 25 °С.

Кинетику термоокислительного структурирования олигобутадиена (ОБ) марки KRASOL LB-2000 (молекулярная масса 1960 г/моль; коэффициент полидисперсности 1,35; вязкость при 25 °С — 4,1 Па·с; микроструктура звеньев: 1,4-цис — 10–15 %, 1,4-транс — 20–25 %, 1,2-(винил) — 60–70 %) изучали в тонких пленках в воздушной среде в присутствии комплексов кобальта(II) и цинка(II) с N-замещенными тиокарбамоил-N'-пентаметилсульфенамидами. Исследуемые комплексы вводили в виде растворов в ацетоне в количестве 6,5 % комплекса по отношению к ОБ. Пленки полученной композиции наносили на стеклянные пластины и отверждали в термошкафу при температуре 150 °С в течение 0,5–5 часов, после чего определяли в них содержание трехмерного полимера (ТП) экстракцией в гексане по методике [11].

### Результаты и их обсуждение

Методом окислительной конденсации смесей соответствующих дитиокарбаматов натрия и пиперидина синтезированы N-замещенные тиокарбамоил-N'-пентаметилсульфенамиды (L) общей формулы RR'NC(=S)SN(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>,

где  $R, R' = CH_3$  ( $L_1$ ),  $(CH_2)_5$  ( $L_2$ ),  $(CH_2)_2O(CH_2)_2$  ( $L_3$ ) в виде порошков белого цвета [8]. При взаимодействии бромидов кобальта(II) и цинка(II) с  $L$  получены комплексы состава  $[MLBr_2]$  (ярко-синие и белые для соединений кобальта(II) и цинка(II) соответственно), хорошо растворимые в ацетоне, ацетонитриле, этаноле, ДМФА, ДМСО, хуже — в хлороформе и бензоле, практически нерастворимые в воде.

Рентгенофазовый анализ синтезированных комплексов показал, что каждый из них характеризуется собственным набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей. Это свидетельствует об их химической индивидуальности и кристаллическом характере. В качестве примера представлены штрих-рентгенограммы для бромидных комплексов кобальта(II) с  $L_1-L_3$ :

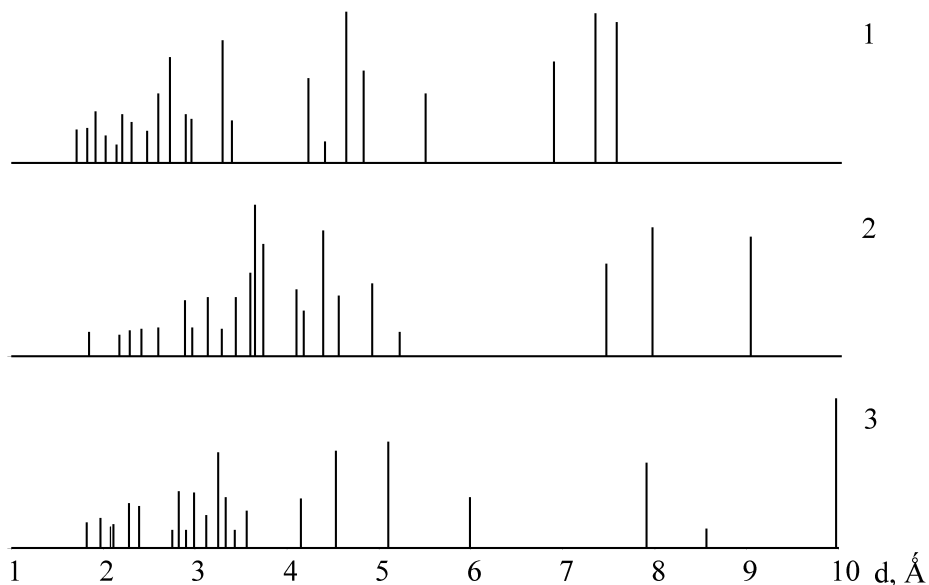
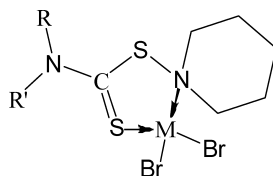


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы соединений  $[CoLBr_2]$ :  
1 —  $[CoL_1Br_2]$ ; 2 —  $[CoL_2Br_2]$ ; 3 —  $[CoL_3Br_2]$

Измерение молярной электропроводности ( $\lambda$ ) комплексов в ацетонитриле показало, что рассматриваемые соединения являются неэлектролитами [12].

В комплексах реализуется бидентатно-циклическая координация молекул лигандов к атомам металлов через тионный атом серы и сульфенамидный атом азота с образованием пятичленного металлоцикла [13]:



Применение рассматриваемых соединений в качестве катализаторов термоокислительного структурирования ОБ показало, что при 150 °C отверждаются как пленки, содержащие катализатор, так и пленки без катализатора. Различие состоит в длительности индукционного периода и содержании в пленках ТП. При отверждении ОБ без добавок индукционный период составляет 3 часа (содержание ТП 70 %) при максимальном содержании ТП за 5 часов, равном 85 %.

Наименее длительный индукционный период достигается в присутствии комплексов  $[CoLBr_2]$ . Содержание ТП при введении  $[CoL_2Br_2]$ ,  $[CoL_3Br_2]$  за 30 мин составляет 75–85 %; за 1 час — 80–90 % и далее не изменяется, а при введении  $[CoL_1Br_2]$  — 70 % за 30 мин, 93 % за 1 час, 98 % за 3 часа и далее не изменяется.

При использовании комплексов  $[ZnL_1Br_2]$ ,  $[ZnL_2Br_2]$  и  $[ZnL_3Br_2]$  индукционный период составляет 2 часа. Содержание ТП за 2 часа при введении  $[ZnL_2Br_2]$ ,  $[ZnL_3Br_2]$  достигает 72–82 % и далее практически не изменяется, а при введении  $[ZnL_1Br_2]$  — 60 % за 2 часа и 72 % за 5 часов.

По полученным данным проведен расчет содержания ТП в отвердевших пленках для оценки степени их структурирования и построены графические зависимости содержания ТП от времени структурирования (рис. 2, 3, 4).

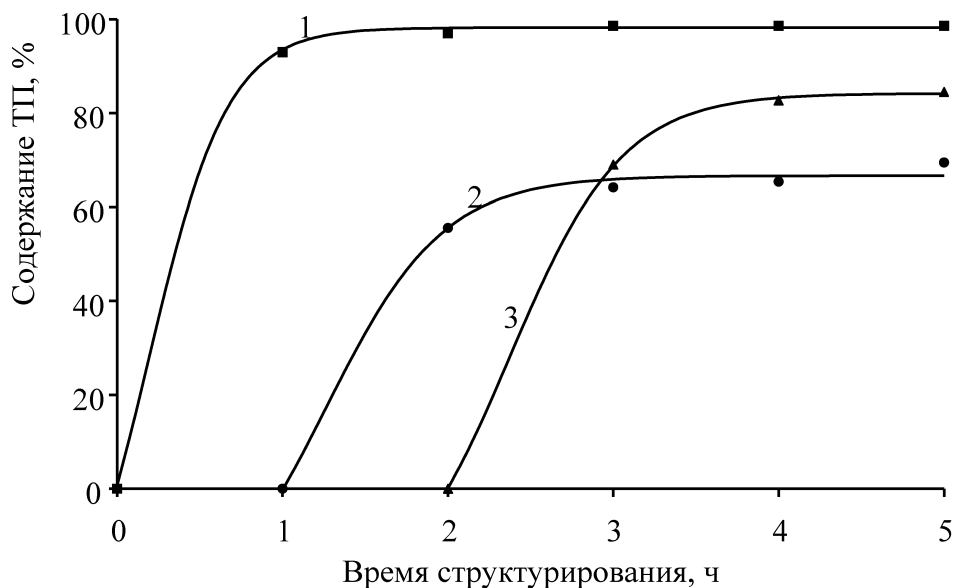


Рис. 2. Зависимость содержания ТП от времени структурирования ОБ при введении  $[ML_1Br_2]$ : 1 —  $[CoL_1Br_2]$ ; 2 —  $[ZnL_1Br_2]$ ; 3 — KRASOL LB-2000

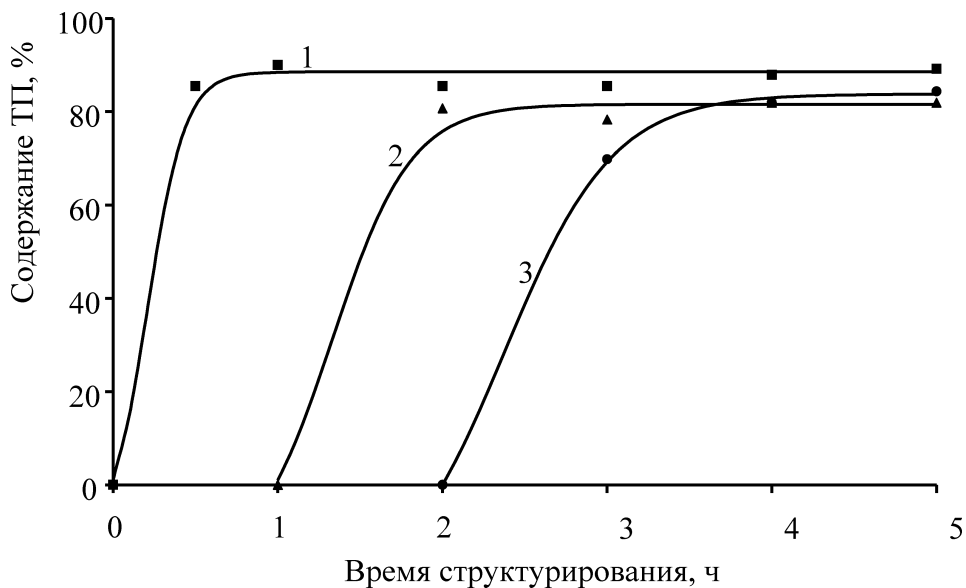


Рис. 3. Зависимость содержания ТП от времени структурирования ОБ при введении  $[ML_2Br_2]$ : 1 —  $[CoL_2Br_2]$ ; 2 —  $[ZnL_2Br_2]$ ; 3 — KRASOL LB-2000



Рис. 4. Зависимость содержания ТП от времени структурирования ОБ при введении  $[ML_3Br_2]$ : 1 —  $[CoL_3Br_2]$ ; 2 —  $[ZnL_3Br_2]$ ; 3 — KRASOL LB-2000

Установлено, что кобальтсодержащие комплексы оказались более активными каталитическими добавками, чем цинксодержащие. Обнаружено, что каталитическая активность соединений увеличивается в ряду  $[\text{CoL}_3\text{Br}_2] < [\text{CoL}_2\text{Br}_2] < [\text{CoL}_1\text{Br}_2]$ . Следовательно, композиции на основе олигобутадиена с добавлением  $[\text{CoLBr}_2]$  могут быть эффективно использованы для получения лакокрасочных покрытий горячей сушки.

Таким образом, проведенное исследование открывает перспективы для промышленного применения комплексов кобальта(II) и цинка(II) с N-замещенными тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидами в качестве смесей как первичных ( $[\text{CoLBr}_2]$ ), так и вторичных ( $[\text{ZnLBr}_2]$ ) сиккати-вов.

## Литература

1. Коваль И. В. Синтез и применение сульфенамидов // Успехи химии — 1996. — Т. 64, № 5. — С. 452–472.
2. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации каучуков. — Л.: Химия, 1972. — 560 с.
3. Игнатов В. А., Пирогов П. А., Жоркин Н. В., Акчурина Р. А. Химия производных сульфеновых кислот. Номенклатура, синтез, физические и химические свойства амидов сульфеновых кислот. — М.: НИИТЭХИМ, 1970. — 75 с.
4. Могилевич М. М., Туров Б. С., Морозов Ю. Л., Уставщиков В. Ф. Жидкие углеродные каучуки. — М.: Химия, 1983.
5. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 4: Пер. с нем. // Под ред. Г. Брауэра. — М.: Мир, 1985. — 447 с.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. — М.: Изд-во иностр. литер., 1958. — 519 с.
7. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 342 с.
8. Хитрич Г. Н., Сейфуллина И. И., Хитрич Н. В. // Вісник Одеського національного університету. Хімія. — 2007. — Т. 12. № 1. — С. 78.
9. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — Изд. 2-е доп. — М.: Химия, 1975. — 224 с.
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
11. Коваль С. М., Пушкарьов Ю. М. та ін. Термоокиснювальні структурування олігобутадієнів у присутності ацетилацетонатів металів // Укр. хім. журн., 2007. — Т. 73. — № 7. — С. 61–64.
12. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. — 1971. — V. 7, No. 1. — P. 81–122.
13. Хитрич Г. Н. Синтез, строение и свойства координационных соединений Co(II), Cu(II) и Zn(II) с тиокарбамоилсульфенамидами // Тез. докл. XI конференции молодых ученых и студентов-химиков Южного региона Украины. — Одесса, 2008. — С. 35.

Г. М. Хитрич<sup>1</sup>, О. Ю. Лебедева<sup>2</sup>, І. Й. Сейфулліна<sup>1</sup>,  
Ю. М. Пушкарёв<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

<sup>2</sup> Одеський національний політехнічний університет, хімічний факультет,  
кафедра органічних та фармацевтичних технологій,  
пр. Шевченка, 1, Одеса, 65044, Україна

## ВПЛИВ БРОМІДНИХ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ(II) ТА ЦИНКУ(II) З N-ЗАМІЩЕНИМИ ТІОКАРБАМОЇЛ-N'- ПЕНТАМЕТИЛЕНСУЛЬФЕНАМІДАМИ НА ТЕРМООКСИДОВАЛЬНУ СТРУКТУРИЗАЦІЮ ОЛІГБУТАДІЕНА

### Резюме

Синтезовані комплекси  $MBr_2$  ( $M = Co, Zn$ ) з N-заміщеними тіокарбамоїл-N'-пентаметиленсульфенамідами (L) складу  $[MLBr_2]$  та вивчений їх вплив на термоокиснювальну структуризацію олігобутадієна марки KRASOL LB-2000. Показана можливість одержання покриттів лакофарбного типу в процесі термічного затвердження олігобутадієна при використанні у якості каталізаторів комплексів  $[CoLBr_2]$ .

**Ключові слова:** сикатив, тіокарбамоїлсульфенамід, структуризація олігобутадієна, піперидин.

G. N. Khitrich<sup>1</sup>, E. Yu. Lebedeva<sup>2</sup>, I. I. Seifullina<sup>1</sup>, Yu. N. Pushkarev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> I. I. Mechnikov Odessa National University,  
Chemical Faculty, Department of General Chemistry and Polymers,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

<sup>2</sup> Odessa National Polytechnic University, Chemical Faculty,  
Department of Organic and Pharmaceutical Technologies,  
pr. Shevchenko, 1, Odessa, 65044, Ukraine

## INFLUENCE OF BROMIDE COMPLEXES OF COBALT(II) AND ZINC(II) WITH N-SUBSTITUTED THIOCARBAMOYL-N'- PENTAMETHYLENESULPHENAMIDES ON THERMOOXIDATIVE STRUCTURIZATION OF OLIGOBUTADIENE

### Summary

The complexes of  $MBr_2$  ( $M = Co, Zn$ ) with N-substituted thiocarbamoyl-N'-pentamethylenesulphenamides (L) of composition  $[MLBr_2]$  are synthesized and their influence on thermooxidative structurization of oligobutadiene of brand KRASOL LB-2000 is studied. Possibility of reception of varnish and paint type coverages is shown in the process of thermal hardening of oligobutadiene at the use of complexes  $[CoLBr_2]$  as catalysts.

**Key words:** siccative, thiocarbamoylsulfenamide, structurization of oligobutadiene, piperidine.