УДК 541.127, 546.302, 548.73, 621.891
https://doi.org

Хелатні комплекси Cu(II) з флуоровмісними лігандами: синтез, будова, антиоксидантні та протизносні властивості

Віталій О. Євдокименко [1]*, Володимир С. Пилявський [1], Тетяна М. Каменєва[1], Світлана В. Шишкіна[2], Ігор І. Герус [1], Наталія Ю. Хімач [1]

[1] *Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України*
вул. Академіка Кухаря, 1, Київ, 02094, Україна, e-mail: vay.77@ukr.net
[2] *ДНУ НТК «Інститут монокристалів» Національної академії наук України*
пр. Науки, 60, Харків, 61072, Україна

Покращення антиоксидантних і протизносних властивостей альтернативних моторних палив на основі етанолу є актуальною проблемою нафтохімії. Найбільш раціональним шляхом вирішення цієї проблеми зараз вважають додавання до складу таких палив металокомплексних сполук в малих концентраціях. Відомо, що 1,3-дикетони, ацетилацетон тощо, легко утворюють хелатні комплекси з перехідними металами, які використовуються в промисловості. Хелати купруму (II) з флуорованими 1,3-дикетонами, гексафлуороацетилацетоном тощо, завдяки їх високій леткості та стабільності, використовують в багатьох прикладних областях. Але застосуванню хелату купруму(II) з гексафлуороацетилацетоном як присадки до багатотоннажних нафтопродуктів (моторних палив та олив) заважає висока ціна флуорованих 1,3-дикетонів. Використання флуорованих 1,3-кетоальдегідів, трифлуороацетилацетальдегіду тощо, може підвищити стійкість і ефективність таких хелатів купруму(II). Синтезована серія хелатів купруму(II) з флуоровмісними лігандами різної будови, досліджено структуру та вплив їх на хіммотологічні властивості альтернативних етанолвмісних моторних палив. Антиоксидантну активність хелатів купруму(II) визначали волюмометричним методом (газометрична установка) на модельній реакції ініційованого радикально-ланцюгового окиснення бензилового спирту (термоініціатор – 2,2′-азо-*біс*-ізобутиронітрил, швидкість генерування вільних радикалів W_i = 2.98 10^{-8} М·с$^{-1}$, температура – 50±0.2 °С, парціальний тиск кисню – 0.02-0.1 МПа). Залежність протизношувальних властивостей етанольних розчинів від концентрації хелатів купруму(II) оцінювали за зміною несучої здатності (динамічної міцності) розчину за методикою ASTM D2783 на чотирикульковому трибометрі за величиною критичного навантаження. Встановлено, що синтезовані флуоровмісні хелати купруму(II) є інгібіторами каталітичної дії обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту, що призводить до тривалого гальмування процесу його окиснення. Виявлено факт суттєвого (на 40-65 %) підвищення протизносних властивостей етанольних розчинів при введенні до їх складу хелатів купруму(II) в низьких концентраціях 0.001-0.01 % мас. Показана перспективність використання надмалих концентрацій синтезованих металокомплексів для підвищення хіммотологічних властивостей спиртовмісних моторних палив.

Ключові слова: флуоровмісні хелати купруму(II), окиснення бензилового спирту, інгібітор, протизносні властивости, альтернативні моторні палива

Вступ

Важливим напрямком ресурсозбереження є стабілізація від окиснення органічних матеріалів, які широко використовуються у промисловості, медицині, будівельній індустрії тощо – полімерів, мономерів, моторних палив та олив. Застосування традиційних антиоксидантів (алкілфенолів, ароматичних амінів, хінонів *та ін*.) малоефективне, тому що вони функціонують як одноразові (стехіометричні) реагенти у реакціях, що відповідають за стабілізацію органічних матеріалів [1]. Синтез та пошук нових металокомплексних сполук, зокрема флуоровмісних хелатних комплексів купруму, з високою антиоксидантною активністю каталітичної дії та підвищеними протизносними властивостями дозволить розширити асортимент сучасних присадок до різноманітних нафтопродуктів, зокрема, для альтернативних моторних біопалив.

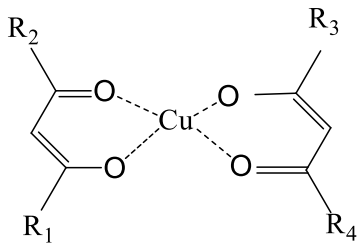
Добре відомо, що 1,3-дикетони, ацетилацетон тощо, легко утворюють хелатні комплекси з перехідними металами, які широко використовуються в промисловості [2]. Хелати купруму(II) з флуорованими 1,3-дикетонами, гексафлуороацетилацетоном тощо, завдяки їх високої леткості та стабільності, є добре відомими корисними сполуками в прикладних сферах застосування, аналітичной хімії тощо [2]. Але більш широкому застосуванню хелату купруму з гексафлуороацетилацетоном заважає висока ціна флуорованих 1,3-дикетонів. Відомо, що 1,3-дикетони є 1,3-дикарбонільними сполуками, до яких відносяться також 1,3-кетоальдегіди, ацетилацетальдегід тощо. Останні спроможні утворювати хелати купруму(II), але вони не такі стійкі як 1,3-дикетонатні комплекси. Використання флуорованих 1,3-кетоальдегідів, трифлуороацетилацетальдегіду тощо, може вирішити цю проблему – підвищити стійкість таких хелатів купруму(II), але флуоровані 1,3-кетоальдегіди досі не описані в літературі. Також позитивний ефект, підвищення антиоксидантної активності, можна очікувати при введені додаткової гідроксильної групи в молекулу флуоровмісних дикетонатів купруму(II).

Мета даної роботи – синтез флуорованих хелатів купруму(II) різної будови, дослідження їх антиоксидантних та протизносних характеристик в складі альтернативних моторних палив на основі етанолу.

Експериментальна частина

Синтез, структура та методи досліджень хіммотологічних властивостей халатів купруму(II) з флуоровмісними лігандами

Структурні формули комплексів купруму(II), які було синтезовано, **Cu(L$_1$)$_2$**, **Cu(L$_2$)$_2$**, **Cu(L$_3$)$_2$**, **Cu(L$_4$)$_2$**, **Cu(L$_5$)$_2$**, наведено на рис. 1.



Cu(L$_1$)$_2$, де R_1, R_3 = CF_3, R_2, R_4 = H;
Cu(L$_2$)$_2$, де R_1, R_3 = CF_3, R_2, R_4 = CH_3
Cu(L$_3$)$_2$, де R_1, R_3 = CF_3, R_2, R_4 = CH_2OH;
Cu(L$_4$)$_2$, де R_1, R_2, R_3, R_4 = CF_3;
Cu(L$_5$)$_2$, де R_1, R_2, R_3, R_4 = CH_3

Рис. 1. Структурні формули хелатів купруму **Cu(L$_1$)$_2$**, **Cu(L$_2$)$_2$**, **Cu(L$_3$)$_2$**, **Cu(L$_4$)$_2$**, **Cu(L$_5$)$_2$**

Відомі хелати купруму(II), **Cu(L$_2$)$_2$**, **Cu(L$_4$)$_2$** та **Cu(L$_5$)$_2$**, було одержано при реакції водного розчину моногідрату ацетату купруму(II) з відповідними 1,3-дикетонами: $CF_3C(O)CH_2C(O)CH_3$, $CF_3C(O)CH_2C(O)CF_3$ та $CH_3C(O)CH_2C(O)CH_3$ [3]. Нижче, як приклад, наведено методику синтезу та молекулярна структура **Cu(L$_1$)$_2$** (рис. 2 та 4).

Цільовий хелат купруму(II) **Cu(L$_1$)$_2$** було отримано з використанням доступних реагентів: моногідрату ацетату купруму(II) та продукту гідролізу β-етоксивініл(трифлуорометил)кетону (**1**) – трифлуороацетилацетальдегіду (**2**), який зображено на схемі в вигляді енольної форми 1,3-кетоальдегіду:

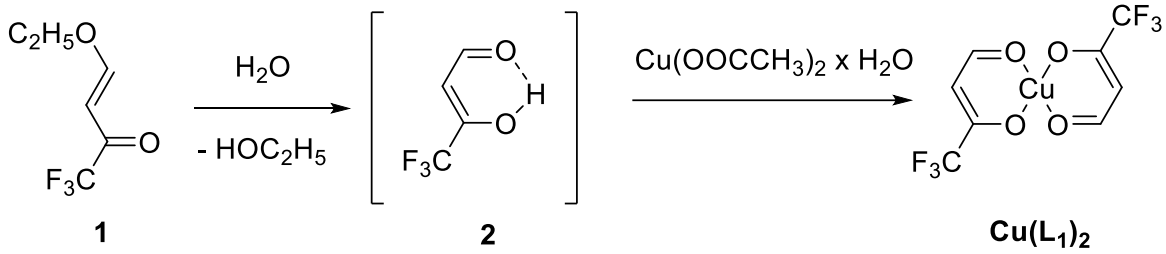


Рис. 2. Синтез хелату купруму **Cu(L₁)₂**

Гідроліз енону **1** легко протікає при інтенсивному перемішуванні суміші з підкисленою водою за кімнатної температури (20-25 °C) протягом 1-5 годин до повної конверсії енону **1** в кетоальдегід **2**, що визначали візуально – при утворенні гомогенного реакційного розчину [4]. Моногідрат ацетату купруму(II) є доступним у продажу реагентом, а енон **1** – 1,1,1-трифлуор-4-етоксибут-3-ен-2-он, легко отримати в одну стадію з етилвінілового етеру (**EVE**) та трифлуорооцтового ангідриду (**TFAA**) в присутності піридину (**Py**) в розчині дихлорометану при охолодженні з майже кількісним виходом (рис. 3) [4, 5].

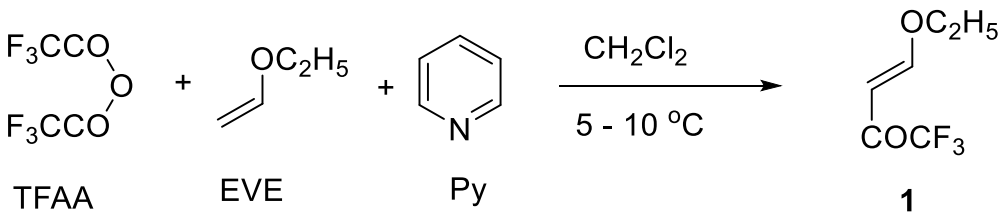


Рис. 3. Синтез енону **1**

Методика синтезу біс-(1,1,1-трифлуоро-4-оксобут-2-ен-2-ілоксі)купруму (II) ***Cu(L₁)₂.***

До суспензії 4.8 г (28.5 ммоль) енону **2** в 10 мл води прибавляли 0.1 мл 1 М розчину соляної кислоти і перемішували при кімнатній температурі 2-4 годин до повного гідролізу енону **1**. До отриманого розчину кетоальдегіду **2** прибавляли розчин 2.6 г (12.9 ммоль) моногидрату ацетату купруму(II) в 10 мл води і перемішували при кімнатній температурі 1 годину. Осад хелату **Cu(L₁)₂** відфільтрували, промивали водою (3×10 мл), сушили на повітрі при кімнатній температурі. Вихід сполуки **Cu(L₁)₂** 4.57 г (93.7 %). Т.пл. 207-208 °C. Кристали для рентгено-структурного дослідження отримані кристалізацією з розчину гексан : дихлорометан (1 : 1). Спектр ІЧ-ФТ (CH_2CI_2, ν, см$^{-1}$): 1620 (C=0), 1525 (C=C). Знайдено, %: F 32.44. $C_8H_4CuF_6O_4$. Розраховано, %: F 32.27.

Хелат **Cu(L₁)₂** – темно синя кристалічна речовина, розчиняється в більшості органічних розчинників, легко сублімується при нагріванні без розкладання. Структура хелату $Cu(L_1)_2$ доведена ІЧ спектроскопією, даними елементного та рентгеноструктурного аналізу (рис. 4). Кристали **Cu(L₁)₂** моноклинні,·$C_8H_4CuF_6O_4$, при -100.5 °C ***a*** = 11.0071(12), ***b*** = 4.6713(5), ***c*** = 11.0367(14) Å, β = 113.646(7)°, V = 519.83(11) Å^3, M_r = 341.65, Z = 2, просторова група $P2_1/n$, $d_{роз}$ = 2.183 г/см^3, μ(MoK$_\alpha$) = 2.198 мм$^{-1}$, F(000) = 334. Параметри елементарної комірки та інтенсивності 9023 відбиттів (1520 незалежних, R_{int} = 0.0377) виміряні на дифрактометрі «Bruker APEX-II CCD» (MoK$_\alpha$ випромінення, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω-сканування, $2\theta_{макс}$ = 60°). Структура розшифрована прямим методом в програмі OLEX2 [6] з модулями програм SHELXT [7] та SHELXL [8]. Положення атомів водню виявлені з різницевого синтезу

електронної густини та уточнені по моделі «вершника» з $U_{изо} = 1.2U_{экв}$ неводневого атома, зв‘язаного с даним водневим. Структура уточнена по F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів до $wR_2 = 0.0697$ по 1520 відбиттям ($R_1 = 0.0277$ по 1385 відбиттям з $F > 4\sigma(F)$, $S = 1.140$). Остаточні атомні координати та кристалографічні дані для молекули **1** були депоновані в Кембриджському центрі кристалографічних даних, 12 Union Road, CB2 1EZ, UK (факс: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) і доступні за запитом із зазначенням номера депонування CCDC 2474199).

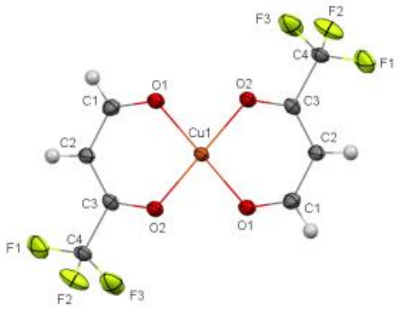


Рис. 4. Молекулярна структура хелату **Cu(L₁)₂** в представленні атомів еліпсоїдами теплових коливань з 50 % імовірністю

Цільовий хелат купруму(II) **Cu(L₃)₂** було одержано аналогічно хелату **Cu(L₁)₂** з використанням моногідрату ацетату купруму(II) та продукту гідролізу 3-(2,2-диметил-1,3-діоксолан-4-иліден)-1,1,1-трифлуоропропан-2-ону (**3**) – трифлуороацетилацетону (**4**), який зображено на схемі в вигляді енольної форми 1,3-дикетону (рис. 5).

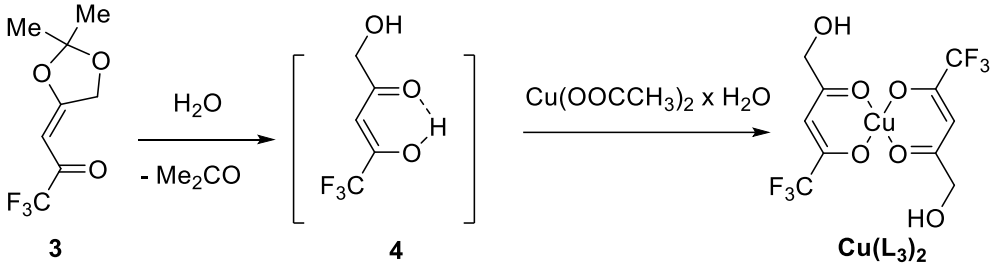


Рис. 5. Синтез халату купруму **Cu(L₃)₂**

Енон **3** легко отримати в одну стадію з 2,2-диметил-4-метилен-1,3-діоксолану (**MDO**) та трифлуорооцтового ангідриду (**TFAA**) в присутності піридину (**Py**) в розчині дихлорометану при охолодженні з майже кількісним виходом (рис. 6) [9].

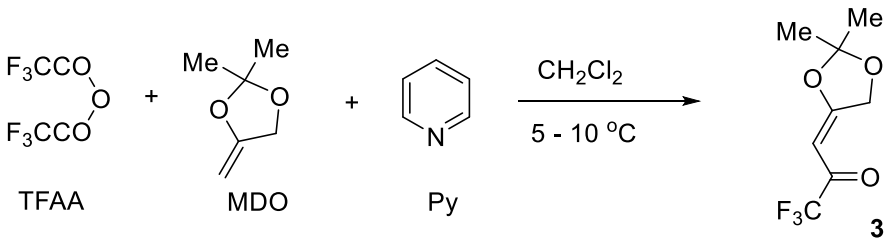


Рис. 6. Синтез енону **3**

Вплив синтезованих комплексів **Cu(L$_1$)$_2$**, **Cu(L$_2$)$_2$**, **Cu(L$_3$)$_2$**, **Cu(L$_4$)$_2$**, **Cu(L$_5$)$_2$** на властивості рідких органічних речовин оцінювали за зміною антиоксидантних та протизносних характеристик модельних розчинів при різних концентраціях добавок.

Антиоксидантну активність комплексів визначали волюмометричним методом на газометричній установці на модельній реакції ініційованого радикально-ланцюгового окиснення бензилового спирту (БС) (швидкість генерування вільних радикалів $W_i = 2.98 \cdot 10^{-8}$ М·с$^{-1}$, температура – 50±0.2 °С, парціальний тиск кисню – 0.02-0.1 МПа) за методикою [10].

За умов кінетичного режиму окиснення ця установка дозволяє вимірювати швидкість поглинання кисню від 10^{-8} М·с$^{-1}$ до 10^{-4} М·с$^{-1}$ при конверсії субстрату окиснення 0.1-1.0 %. Процес окиснення контролювали за зміною поглинання кисню БС з часом при постійній швидкості генерування вільних радикалів.

Як термоініціатор використовували 2,2′-азо-*біс*-ізобутиронітрил (АІБН) марки «ч» (Merck, Німеччина), період напіврозпаду якого набагато перевищує час проведення досліду і який дозволяє підтримувати постійну швидкість ініціювання в обраному температурному інтервалі протягом всього експерименту та постійну швидкість окиснення при малих глибинах перетворення субстратів.

Бензиловий спирт сушили над K_2CO_3 (24 год). Для видалення пероксидів його переганяли з додаванням ферум(III)-ацетилацетонату в атмосфері аргону, відбирали фракцію, яка кипить за умов 73-74 °С / 0.6 кПа. Дистилят пропускали через хроматографічну колонку (висота колонки 70 см, діаметр 2.0-2.5 см) з активованими вугіллям та оксидом алюмінію, потім переганяли під зниженим тиском (0.6 кПа). Оксид алюмінію активували прожарюванням в муфельній печі за температури 500 °С протягом 5 годин.

Залежність протизносних властивостей рідкої фази від концентрації хелатів купруму(II) оцінювали за зміною несучої здатності (динамічної міцності) розчину. Несучу здатність етанолу вивчали за методикою ASTM D2783 на чотирикульковому трибометрі за величиною критичного навантаження [11]. Цей показник являє собою максимальне значення осьового навантаження, до якого не виникає металевого контакту та задирів при терті ковзання у випробувальних рідких середовищах стандартизованих металевих кульок зі сталі ШХ15 (мікротвердість 64-66 HRC, параметр жорсткості $R_a < 0.25$ мкм, діаметр кульок – 12.7 мм) Умови випробувань: частота обертання верхньої навантаженої кульки відносно трьох нерухомих кульок – 1500 об/хв, температура 20 °С, час випробувань – 10 с. При кожному навантаженні проводили не менше трьох випробувань.

Результати та їх обговорення

Інгібуючу дію комплексів **Cu(L$_1$)$_2$**, **Cu(L$_2$)$_2$**, **Cu(L$_3$)$_2$**, **Cu(L$_4$)$_2$**, **Cu(L$_5$)$_2$** досліджували на прикладі модельної реакції ініційованого окиснення бензилового спирту (БС).

Введення в систему, що окиснюється, **Cu(L$_1$)$_2$**, **Cu(L$_2$)$_2$**, **Cu(L$_3$)$_2$**, **Cu(L$_4$)$_2$**, **Cu(L$_5$)$_2$** призводить до зниження швидкості окиснення бензилового спирту (знижується швидкість поглинання кисню), а при подальшому збільшенні їх початкової концентрації швидкість окиснення бензилового спирту наближається до свого мінімального граничного значення. Як приклад, на рис. 7 представлена залежність швидкості ініційованого (АІБН, $1.83 \cdot 10^{-2}$ М) окиснення бензилового спирту (W) від початкової концентрації **Cu(L$_1$)$_2$** за температури 50±0.2 °С.

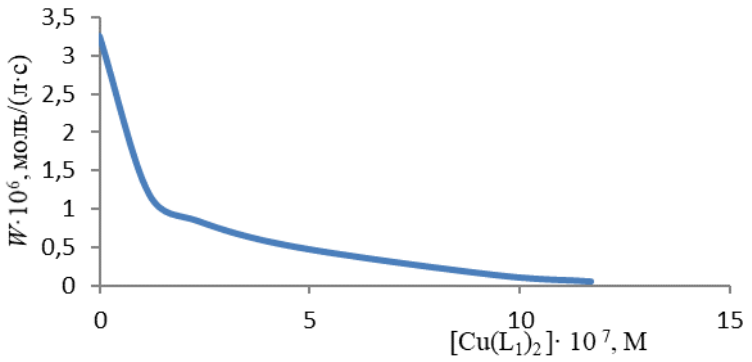


Рис. 7. Залежність швидкості ініційованого (АІБН, $1.83\cdot10^{-2}$ М) окиснення БС (*W*) від початкової концентрації **Cu(L₁)₂**

Як показали експериментальні дослідження, при інгібуванні хелатом купруму швидкість окиснення БС не залежить від парціального тиску кисню в інтервалі 0.02-0.1 МПа, тобто обрив ланцюгів відбувається по реакції інгібітору тільки з пероксильними радикалами субстрату $C_6H_5CH(OO^{\bullet})OH$, що окиснюється.

Період гальмування окиснення у багато разів перевищує час одноразового (стехіометричного) обриву ланцюгів. Так, при початковій концентрації **Cu(L₁)₂** $4.68\cdot10^{-7}$ М в бензиловому спирті, що окиснюється, теоретично розрахований період індукції склав 1.05 хвилини при 50 °С і $W_i = 2.98\cdot10^{-8}$ М·с$^{-1}$. Але після 300 хвилин проведення досліду швидкість окиснення БС (*W*) не змінилася, тобто на одній молекулі комплексу за розглянутий час обривається приблизно 570 реакційних ланцюгів. Ці дані вказують на те, що **Cu(L₁)₂** є ефективним антиоксидантом каталітичної дії обриву ланцюгів окиснення БС.

Аналогічні результати характерні і для інших синтезованих комплексів **Cu(L₂)₂**, **Cu(L₃)₂**, **Cu(L₄)₂** та **Cu(L₅)₂**. Періоди гальмування окиснення БС комплексами купруму в багато разів перевищують час однократного (стехіометричного) обриву ланцюгів.

Ці результати досліджень показують, що синтезовані хелати купруму(II) є каталітичними інгібіторами обриву ланцюгів окиснення БС, що призводить до тривалого гальмування процесу його окиснення.

Показано [12], що одним з важливих факторів, який впливає на тривалість періоду гальмування окиснення в органічних розчинах комплексів металів, є ефективність взаємодії носіїв ланцюгів з комплексом металу – кінетичний параметр $f\cdot k$ (k – константа швидкості реакцій комплексу металу з пероксильним радикалом; f – стехіометричний коефіцієнт інгібування, що дорівнює у середньому числу реакційних ланцюгів, що обриваються на кожній молекулі вихідного інгібітору та продуктів його перетворення протягом періоду гальмування). Чим більше значення цього параметру, тим триваліше період гальмування і тим при менших концентраціях комплексу металу спостерігається його початок.

Величину кінетичного параметру $f\cdot k_{ROO\cdot}$ обчислювали згідно з рівнянням [12]:

$$f\cdot k_{ROO\cdot} = (W_0\cdot W^{-1} - W\cdot W_0^{-1})\cdot(W_i\, k_t)^{1/2} / [\mathbf{Cu(L_1)_2}]_0\,,$$

де $W_0 = W$ при $[\mathbf{Cu(L_1)_2}]_0 = 0$.

Із даних залежності параметру F ($W_0\cdot W^{-1} - W\cdot W_0^{-1}$) від початкової концентрації **Cu(L₁)₂** (рис. 8), за умови відомих значень швидкості ініціювання W_i і константи швидкості обриву

ланцюгів окиснення БС при взаємодії двох пероксильних радикалів k_t, одержуємо величину кінетичного параметру $f{\cdot}k_{ROO}{\cdot}$.

Одержані дані вказують, що за інгібуючою активністю **Cu(L₁)₂** перевершує на три порядки відомий промисловий акцептор пероксильних радикалів 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (Іонол) – для Іонолу $f\ k_{ROO}. = 2.6{\cdot}10^4\ M^{-1}{\cdot}c^{-1}$, для **Cu(L₁)₂** $f{\cdot}k_{ROO}. = 1.22{\cdot}10^7\ M^{-1}{\cdot}c^{-1}$.

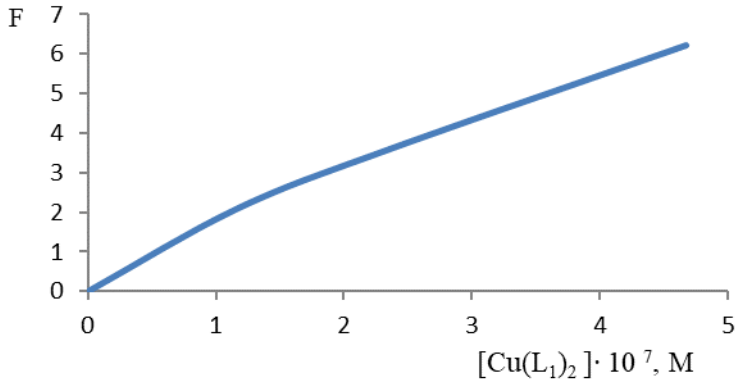


Рис. 8. Залежність ступеня гальмуючої дії F ($W_0{\cdot}W^{-1} - W{\cdot}W_0^{-1}$) від початкової концентрації $Cu(L_1)_2$

У табл. 1 наведено порівняння величин кінетичного параметру ($f{\cdot}k_{ROO}.$) хелатів купруму(II) при окиснення БС за однакових умов. Для порівняння вибрано відомий ефективний акцептор пероксильних радикалів Іонол.

Таблиця 1. Величини кінетичного параметру ($f{\cdot}k_{ROO}.$) хелатів купруму(II) в порівнянні з присадкою Іонол

Комплекс купруму	Вміст флуору, % мас.	$f{\cdot}k_{ROO}{\cdot}$, $M^{-1}{\cdot}c^{-1}$
Cu(L₁)₂	33.33	$12.2{\cdot}10^6$
Cu(L₂)₂	30.81	$8.8{\cdot}10^6$
Cu(L₃)₂	28.36	$9.44{\cdot}10^6$
Cu(L₄)₂	47.7	$9.63{\cdot}10^6$
Cu(L₅)₂	–	$9.11{\cdot}10^6$
Іонол	–	$2.6{\cdot}10^4$

Як видно з отриманих даних, найбільш ефективним інгібітором в модельній реакції ініційованого окиснення БС виявився **Cu(L₁)₂** (флуоровмісний хелат купруму – біс-(1,1,1-трифлуоро-4-оксобут-2-ен-2-ілоксі) Cu).

Антиоксидантна активність **Cu(L₂)₂** знижується при появі в лігандах двох метильних груп (найнижчий показник серед досліджених комплексів). Заміна метильних груп на трифлуорометильні збільшує здатність комплексу **Cu(L₄)₂** гальмувати радикально-ланцюгове окиснення БС. Заміна всіх трифлуорометильних груп на метильні знижує антиоксидантну активність **Cu(L₅)₂**. Але не було виявлено кореляції між вмістом флуору в хелатах та їх спроможностю гальмувати процес окиснення БС.

Отже, синтезовані хелати купруму(II) вже при концентраціях 10^{-7}-10^{-6} М суттєво каталітично гальмують процес окиснення БС атмосферним киснем за температури 50 °С і становлять практичний інтерес як стабілізатори окиснення спиртів.

З метою оцінки перспективності використання флуоровмісних хелатів купруму(II) як багатофункціональні додатки в спиртовмісних паливах паралельно з антиокиснювальними було

досліджено також і їх протизносні властивості. За загальноприйнятим визначенням, мастильні властивості палив та мастильних матеріалів – це їх здатність зменшувати тертя та знос контактних поверхонь, що рухаються відносно одна однієї при прикладеному до пари тертя навантаженні. У сучасних двигунах внутрішнього згоряння, що працюють на рідких паливах (бензинах, дизельних та реактивних) паливо окрім основної функції – трансформації акумульованої хімічної енергії в теплову і механічну роботу двигунів повинно виконувати також роль мастильного матеріалу для плунжерних насосів, елементів форсунок та інших деталей паливоутворюючої та регулювальної апаратури [13]. Стан цієї апаратури визначає витрати палива, надійність, ресурс та функціональну придатність двигунів в цілому. Тому проблема оцінки протизносних властивостей сучасних моторних палив, як традиційних вуглеводневих, так і біопалив, є важливою для розробки композиційного складу палив, створення нових протизносних присадок та рекомендацій щодо їх використання.

Завершальні найбільш достовірні випробування партій моторних палив на відповідність по протизносним властивостям перед їх практичним впровадженням проводять на реальних двигунах. Але це вимагає значних витрат моторного палива (десятки тонн) і є довготривалими в часі. Для скринінгової безмоторної оцінки протизносних властивостей рідких моторних палив на початкових етапах у світовій практиці використовують більше 10 методів трибологічних випробувань [14, 15].

Ці методи відрізняються схемами фрикційного контакту, матеріалами пари тертя, часом випробувань і навантаженням. При проведенні трибологічних випробувань протизносні властивості дизельних палив характеризують величинами таких показників: коефіцієнт тертя, середній діаметр плям зносу (при вибраних стандартизованих умовах), а також за величиною несучої здатності (критичного навантаження до задиру).

У наших дослідженнях оцінку впливу додатків на протизносні властивості біопалив оцінювали за зміною несучої здатності. Несуча здатність палив визначає діапазон навантажень, при яких в заданих стандартних умовах реалізується режим рідинного тертя до моменту розриву прошарку рідини та виникнення металевого контакту фрикційних поверхонь з їх мікропошкодженням – задирами.

Характеристика несучої здатності для рідини за своїм фізичним змістом є аналогом відповідної характеристики динамічної міцності для твердих тіл, вони обидві відображають здатність матеріалів протидіяти зовнішньому навантаженню на них.

На рис. 9 показано, що несуча здатність етанолу змінюється немонотонно при збільшенні концентрації додатку $\mathbf{Cu(L_1)_2}$.

Протизносні властивості $\mathbf{Cu(L_1)_2}$ визначали за впливом їх на несучу здатність етанольних розчинів (табл. 2). Найкращим за протизносними властивостями виявився хелат купруму $\mathbf{Cu(L_3)_2}$ з трифлуорометильними та гідроксиметильними групами в ліганді при діагональному їх розміщенні відносно центрального атому металу. Додавання $\mathbf{Cu(L_3)_2}$ підвищує несучу здатність етанолу на 65 %. При цьому залежність несучої здатності розчину від вмісту додатку немонотонна, максимальне підвищення спостерігалось при концентрації $\mathbf{Cu(L_3)_2}$ в діапазоні 0.001-0.01 мас. %.

Отже, на основі результатів проведених досліджень, можна прогнозувати, що синтезовані нами хелати купруму(II) є перспективними для використання як поліфункціональні додатки (антиоксидантної та протизносної дій) до етанолвмісних моторних палив.

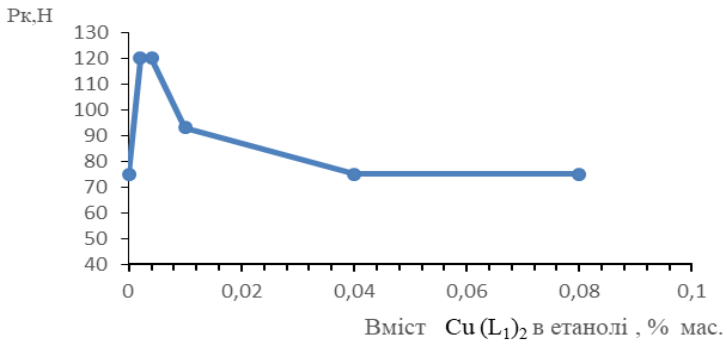


Рис. 9. Концентраційна залежність несучої здатності етанолу від вмісту **Cu(L₁)₂**

Таблиця 2. Вплив хелатів **Cu(L₁)₂**, **Cu(L₂)₂**, **Cu(L₃)₂**, **Cu(L₄)₂** та **Cu(L₅)₂** на протизносні властивості етанолу

Склад етанольного розчину	Досліджений діапазон вмісту додатку в етанолі, % мас.	Критичне навантаження Рк, Н	Коефіцієнт підвищення несучої здатності етанольного розчину $Рк^+/Рк^0$
Етанол без додатку	0	85	1.0
Етанол + **$Cu(L_1)_2$**	0.001-0.01	120	1.4 Підвищення на 40 %
Етанол + **$Cu(L_2)_2$**	0.001-0.01	120	1.4 Підвищення на 40 %
Етанол + **$Cu(L_3)_2$**	0.001-0.01	140	1.65 Підвищення на 65 %
Етанол + **$Cu(L_4)_2$**	0.001-0.01	85	1.0 Немає ефекту
Етанол + **$Cu(L_5)_2$**	0.001-0.01	85	1.0 Немає ефекту

Висновки

Синтезовано серію нових хелатних комплексів купруму(II).

Досліджено залежності антиоксидантних та протизносних властивостей хелатних сполук купруму з флуоровмісними лігандами від будови цих металокомплексів.

Встановлено, що синтезовані флуоровмісні хелати купруму(II) є каталітичними інгібіторами обриву ланцюгів рідинно-фазного окиснення бензилового спирту.

Виявлено факт суттєвого (на 40-65 %) підвищення протизносних властивостей етанольних розчинів при введенні до них малих концентрацій хелатів купруму(II) з флуоровмісними лігандами.

Література

1. Ковтун Г.А., Плужников В.А. Химия ингибиторов окисления органических соединений. – Наук. думка, Киев, 1995. – 284 с..
2. Joshi K.S., Pathak V.N. Metal Chelates of Fluorinated 1,3-Diketones and Related Compounds. *Coord. Chem. Rev*., 1977, **22**, 31–122.
3. Belford R. Linn, Martell A.E., Calvin M. Influence of fluorine substitution on the properties of metal chelate compounds. I Copper(II) chelates of bidentate ligands. *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1956, **2**, 11–31.
4. Gerus I.I., Gorbunova M.G., Kukhar V.P. β-Ethoxyvinyl polyfluoroalkyl ketones - versatile synthones in fluoroorganic chemistry. *J. Fluorine Chem*., 1994, **69**, 195–198.

5. Hojo M., Masuda R., Kokuryo Y., Shiods M., Matsuo S. Electrophilic substitutions of olefinic hydrogens ii. acylation of vinyl ethers and n-vinyl amides. *Chem. Lett*., 1976, **5**, 499–502.
6. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr*. 2009, **42**, 339–341.
7. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv*. 2015, **71**, 3–8.
8. Sheldrick G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C*, 2015, **71**, 3–8.
9. Gerus I.I., Balabon O.A., Pazenok S.V., Lui N., Kondratov I.S., Tarasenko K.V., Shaitanova E.N., Ivasyshyn V.E., Kukhar V.P. Synthesis and Properties of Polyfunctional Cyclic-Alkoxy-α, Unsaturated Ketones Based on 4-Methylene-1,3-dioxolanes. *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, **27–28**, 3853–3861. 10.1002/ejoc.201800786.
10. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Нестеров Д.С., Кокозей В.Н. Гетерополиядерный комплекс $[CuCoCd((L)_2(H_2L)_2(NCS)Br_2]\cdot CH_3OH$ в катализе обрыва цепей окисления спиртов. *Доп. НАН України*, 2006, **8**, 168–171.
11. Yadav G., Tiwari S., Jain M.L. Tribological analysis of extreme pressure and anti-wear properties of engine lubricating oil using four ball tester. *Materials Today: Proceedings*, 2018, **5**(1), 248–253.
12. Ковтун Г.А., Моисеев И.И. Металлокомплексные ингибиторы окисления. – Наук. думка, Киев, 1993. – 224 с.
13. Бойченко С.В. Раціональне використання вуглеводневих палив. – НАУ, Київ, 2001. – 216 с.
14. Hadley J.W. A method for the evaluation of the boundary lubricating properties of aviation turbine fuels. *Wear*, 1985, **101**, 219–253.
15. Hsieh P.Y., Bruno T.J. A perspective on the origin of lubricity in petroleum distillate motor fuels. *Fuel Processing Technology*, 2015, **129**, 52–60.

References

1. Kovtun G.A., Pluzhnikov V.A. Himiya ingibitorov okisleniya organicheskih soedinenij. – Nauk. dumka, Kiev, 1995. – 284 p. [in Russian].
2. Joshi K.S., Pathak V.N. Metal Chelates of Fluorinated 1,3-Diketones and Related Compounds. *Coord. Chem. Rev*., 1977, **22**, 31–122.
3. Belford R. Linn, Martell A. E., Calvin M. Influence of fluorine substitution on the properties of metal chelate compounds. I Copper (II) chelates of bidentate ligands. *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1956, **2**, 11–31.
4. Gerus I.I., Gorbunova M.G., Kukhar V.P. β-Ethoxyvinyl polyfluoroalkyl ketones - versatile synthones in fluoroorganic chemistry. *J. Fluorine Chem*., 1994, **69**, 195–198.
5. Hojo M., Masuda R., Kokuryo Y., Shiods M., Matsuo S. Electrophilic substitutions of olefinic hydrogens ii. acylation of vinyl ethers and n-vinyl amides. *Chem. Lett*., 1976, **5**, 499–502.
6. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr*., 2009, **42**, 339–341.
7. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv*., 2015, **71**, 3–8.
8. Sheldrick G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C*, 2015, **71**, 3–8.
9. Gerus I.I., Balabon O.A., Pazenok S.V., Lui N., Kondratov I.S., Tarasenko K.V., Shaitanova E.N., Ivasyshyn V.E., Kukhar V.P. Synthesis and Properties of Polyfunctional Cyclic-Alkoxy-α, Unsaturated Ketones Based on 4-Methylene-1,3-dioxolanes. *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, **27–28**, 3853–3861. 10.1002/ejoc.201800786.
10. Kovtun G.A., Kameneva T.M., Nesterov D.S., Kokozej V.N. Geteropoliyadernyj kompleks $[CuCoCd((L)_2(H_2L)_2(NCS)Br_2]\cdot CH_3OH$ v katalize obryva cepej okisleniya spirtov. *Dop. NAN Ukrayini*. 2006, **8**, 168–171. [in Russian].

11. Yadav G., Tiwari S., Jain M.L. Tribological analysis of extreme pressure and anti-wear properties of engine lubricating oil using four ball tester. *Materials Today: Proceedings*, 2018, **5**(1), 248–253.
12. Kovtun G.A., Moiseev I.I. Metallokompleksnye ingibitory okisleniya. Nauk. dumka, Kiev, 1993. 224. [in Russian].
13. Bojchenko S.V. Racionalne vikoristannya vuglevodnevih paliv. NAU, Kiyiv, 2001. 216. [in Ukrainian].
14. Hadley J.W. A method for the evaluation of the boundary lubricating properties of aviation turbine fuels. *Wear*, 1985, **101**, 219–253.
15. Hsieh P.Y., Bruno T.J. A perspective on the origin of lubricity in petroleum distillate motor fuels. *Fuel Processing Technology*, 2015, **129**, 52–60.

Надійшла до редакції 21.08.25

Chelate complexes of Cu(II) with fluorine-containing ligands: synthesis, structure, antioxidant and antiwear properties

Vitaliy O. Yevdokymenko [1]*, Volodymyr S. Pylyavsky [1], Tetyana M. Kamenieva [1], Svitlana V. Shishkina [2], Igor I. Gerus [1], Nataliia Yu. Khimach [1]

[1] *V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine*
1 Academica Kukhara Str., Kyiv, 02094, Ukraine, e-mail: vay.77@ukr.net
[2] *State Scientific Institution "Institute for Single Crystals" of National Academy of Sciences of Ukraine*
60 Nauky Ave., Kharkov, 61001, Ukraine

Improving the antioxidant and antiwear properties of alternative ethanol-based motor fuels is a pressing problem in petrochemistry. The most rational way to solve this problem is currently considered to be the addition of metal complex compounds in small concentrations to the composition of such fuels. Copper(II) chelates with fluorinated 1,3-diketones, hexafluoroacetylacetone, *etc*., due to their high volatility and stability, are used in many application areas. However, the use of copper(II) chelate with hexafluoroacetylacetone as an additive to high-tonnage petroleum products (motor fuels and oils) is hindered by the high price of fluorinated 1,3-diketones. The use of fluorinated 1,3-ketoaldehydes, trifluoroacetylacetaldehyde, etc. can solve this problem and increase the stability of such copper(II) chelates. A series of copper(II) chelates with fluorine-containing ligands of different structures was synthesized, their structure and influence on the chemical properties of alternative ethanol-containing motor fuels were investigated. The antioxidant activity of copper(II) chelates was determined by the volumetric method (gasometric setup) on a model reaction of initiated radical-chain oxidation of benzyl alcohol (thermal initiator – 2,2´-azo-bis-isobutyronitrile, free radical generation rate W_i = 2.98 10^{-8} M·s^{-1}, temperature – 50±0.2 °C, partial oxygen pressure – 0.02-0.1 MPa). The dependence of the antiwear properties of ethanol solutions on the concentration of copper(II) chelates was evaluated by the change in the bearing capacity (dynamic strength) of the solution according to the ASTM D2783 method on a four-ball tribometer at the critical load value. It was established that the synthesized fluorine-containing copper(II) chelates are inhibitors of the catalytic action of chain breakage in the oxidation of benzyl alcohol, which leads to a long-term inhibition of its oxidation process. The fact of a significant (by 40-65 %) increase in the antiwear properties of ethanol solutions when copper(II) chelates are introduced into their composition in low concentrations of 0.001-0.01 wt. % was revealed. The prospects of using ultra-low concentrations of synthesized metal complexes for improving the chemical properties of alcohol-containing motor fuels were shown.

Keywords: fluorine-containing copper(II) chelates, oxidation of benzyl alcohol, inhibitor, anti-wear properties, alternative motor fuels