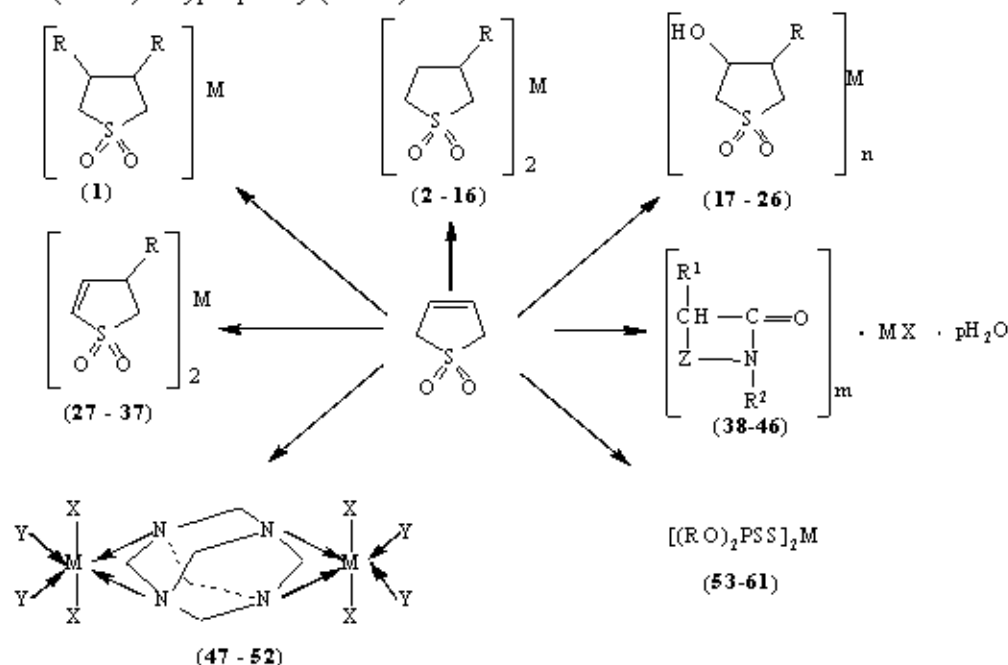


ВПЛИВ БУДОВИ ХЕЛАТНИХ СУЛЬФОЛАНОВМІСНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ЇХ ХІМОТОЛОГІЧНІ ТА БІОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Розвиток природознавчих наук дав немало прикладів формування наукових напрямків на межі різних галузей науки. До їх переліку можна віднести і хімотологію хелатних сполук металів загальної формули (ML_m), яка вивчає властивості та раціональне використання ML_m у складі паливно-мастильних матеріалів [1]. Вже перші систематичні дослідження, які були виконані з метою оцінки антиокиснювальних властивостей ML_m у складі нафтопродуктів, привели до висновку, що ML_m характеризуються не тільки антиокиснювальними [2-25], але й іншими хімотологічними властивостями: протизношувальними [26-31], антирадіаційними [26, 32], антифрикційними та антидетонаційними [3-7], біоцидними [26, 33-35], тощо [36, 37], тобто, ML_m є поліфункціональними присадками до нафтопродуктів. Хелати металів широко застосовуються не тільки в нафтохімічній промисловості, але й у сільському господарстві, фармакології, медицині та інших галузях народного господарства. Їх поліфункціональним властивостям присвячено багато публікацій, які узагальнені в монографіях та оглядах, наприклад [1-7, 35-42]. Пошук нових координаційних сполук металів серед похідних сульфолону, уротропіну та лактамів, є перспективним, оскільки дозволяє одержати з доступної нафтохімічної сировини речовини з комплексом практично-корисних властивостей. До початку наших робіт були відсутні дослідження з синтезу та вивчення практично-корисних властивостей металокомплексних сполук на основі похідних сульфолону-3 [43]. Останнім часом нами виконано цикл систематичних досліджень з хімотологічних та біологічних властивостей сульфоланвмісних металокомплексів, результати яких викладено у роботах [8-42, 44-66]. Систематизація цього експериментального матеріалу представлена в даній статті.

Об'єктами дослідження у вищезазначених роботах є синтезовані металокомплекси, що містять сульфоланвмісні ацетати (1, 2, 27), амінокарбоксилати (3-12, 17-26, 28-37), азометини (13, 14), дитіокарбамідати (15), дитіокарбазинати (16), *bis*(органодитіофосфати) металів (53-61) і металокомплекси на основі лактамів (38-47) та уротропіну (48-52):



де $n=2$; R: CH₂COO⁻ (1, 2, 27); NHCHLCOO⁻ (L: H (3, 17, 28); CH₃ (4, 18, 29); CH(CH₃)₂ (5, 19, 30); CH₂CH(CH₃)₂ (6, 20, 31); CH₂SH (7, 21, 32); CH₂S₂CH₂NH₂CHCOO⁻ ($n=1$; 8, 22, 33); CH₂COO⁻ (9, 23, 34); (CH₂)₂COO⁻ (10, 24, 35); CH₂C₆H₄OH (11, 25, 36); CH₂C₃H₂N₂ (12, 26, 37) NCHC₆H₄O^{-o} (13); NHNC₆H₄O^{-o} (14); NHCSS⁻ (15); NHNHCSS⁻ (16), $m=1-3$; $p=0-2$; X: 2Cl⁻; SO₄²⁻; Z: 3,4-сульфолан, R¹: H, R²: H (38); C₄H₉-*трет* (39); C₆H₅ (40); C₆H₄CH₃-*n* (41); C₆H₄Cl-*n* (42); NH₂ (43); R¹: CONH₂, R²: H (44); Z: (CH₂)₄, R¹=R²: H (45, 46); X: Cl, Y: сульфолан (47); сульфолен-3 (48); ДМСО (49); ДМФА (50); ацетонітрил (51); івін (52); сульфолан-3,4-*bis*- (53); 2-сульфолен-4-*іл*- (54); CH₃ (55); C₂H₅ (56); *ізо*-C₃H₇ (57); *трет*-C₄H₉ (58); C₆H₁₁-*цикло* (59); C₆H₅ (60); *о*-CH₃C₆H₄ (61); M: Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Sn, Mn, Fe, Co, Ni.

Антиокиснювальну ефективність цих сполук оцінено за загальноприйнятим періодом гальмування τ на кінетичній кривій поглинання кисню досліджуваними нафтопродуктами [3, 34]. Як базові мастила використано [3, 7]:

- 1) вуглеводневі оливи: індустріальна ВІ-2, І-2 (ТУ 38.101308-78) та авіаційна ІПМ-10 [11, 12];
- 2) авіаційна олива на основі естерів пентаеритриту і синтетичних жирних кислот фракції СЖК С₅-С₉ (ТУ 38.101295-75) [8, 10, 17, 57];
- 3) базове пластичне мастило СЕДА, що одержано на основі естерів пентаеритриту та фракції СЖК С₅-С₉ (ТУ-38.401510-85) [8, 10];
- 4) дізooksилсебацінат (естерна олива) (ДОС, ТУ 8728-87) [48];
- 5) ріпакова олива (РО, ТУ 8988-87) [48].

Окиснення перерахованих мастил відбувається за класичним радикально-ланцюговим механізмом [3].

Як еталони для порівняння використовували промислові та відомі з патентної літератури ефективні інгібітори окиснення: промислову присадку до нафтопродуктів – 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (іонол) (ТУ 10894-76) [6], інгібітор окиснення для синтетичних естерних мастил - *bis*(трифторацетилацетонат) кобальту ((ТФА)₂Co) [2, 3, 5] та промислову присадку до синтетичних естерних мастил - 4,4'-діоктилдіфеніламін (ДАТ) (ТУ 38 401175-82) [6]. Досліди проводили на газометричному приладі окиснення органічних сполук [67] при 75-180⁰С та 101.3 МПа.

Оцінка протизношувальних властивостей комплексів проведена за стандартною методикою на 4-х кульковій машині тертя (ЧКМТ) (крапковий фрикційний контакт), трибометрі “Тімкен” (лінійний фрикційний контакт), трибометрі SRV (“Optimol”, ФРН) (площинний фрикційний контакт) в складі базових мінеральних (І–5А, І–12А тощо), або синтетичних олів (на основі естерів пентаеритриту) та пластичних мастил.

Рентгеноелектронні спектри (РЕС) поверхонь тертя та вихідних комплексів ML_m одержані на приладі “Escalab-5” (анод-Al зовнішній стандарт E_{ZB} (C1s = 285 eV) за відомими методиками [68].

Дослідження біоцидної дії металокомплексів проведено у складі дизельного палива ЛІ-0.2-40 та авіаційного гасу ТС-1 (ГОСТ 10227–86) [40]. Як тест-об’єкт використано штам пліснявого гриба *Cladosporium resinae*, колонії якого пророщували в поживному середовищі на основі мінералізованого агару [26]. Ураженість нафтопродуктів *Cladosporium resinae* оцінювали за п’ятибальною шкалою.

Для дослідження фунгістатичної дії ML_n як тест-об’єкти використані міцелії грибів *Fusarium oxysporum*, *Helminthosporium sativum*, *Phytophthora infestans*, *Sphaelotheca panici-miliacei*, а також збудники борошнистої роси овирків (*Erysiphe cichoracearum* D.C., *Sphaerotheca fuliginea* Poll. F. *cucumidis* Jacz.), коренеїда цукрового буряку (бактерії *Rhizoctonia Aderholdii* Kol., *Fusarium* sp., *Aphanomyces cochlioides* Dres. та гриб-форма *Phoma betae* Fr.), бурі іржі пшениці (*Puccinia triticina* Eriks.), сірої гнилі бобів (*Botrytis cinerea* Pers.) [42]. Досліди щодо фунгістатичної активності синтезованих комплексів металів подано в працях [26, 34, 39, 40, 44, 47, 69].

Фармакологічну активність сульфоланвмісних металокомплексів досліджено в Білоруському науково-дослідному інституті епідеміології та мікробіології, а також в лабораторії антибактеріальних засобів Наукового центру безпеки біологічно активних речовин (Стара Купавна, Росія). Антивірусна та антибактеріальна дія була досліджена на сульфоланвмісних карбоксилатах та дитіокарбаматах [42, 46, 69].

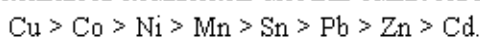
Антивірусну активність досліджено на штаммах герпес-, покс-, орто-, міксо-, параміксо-, рабдо-, тога-, рота- і пікорнавірусів, які розмножуються в тканинних культурах. Як тест-об’єкти на антибактеріальну активність використані штами стафілококу золотистого 209-Р та кишкової палички 675 [42, 46, 69].

Для виявлення впливу сульфоланвмісних металокомплексів на ріст і розвиток рослин як тест-об’єкти використані проростки кукурудзи, пшениці, рису, крес-салату і насіння зернових, овочевих, баштаних та технічних культур; як еталони – гідразид малеїнової кислоти (ГМК) (інгібітор росту рослин) [47], Емістим С (стимулятор) та хлорхолінхлорид (ретардант) [55]. Досліди проводилися при концентраціях препаратів 10⁻² - 10⁻⁵ м.ч. [26, 42, 44-47, 51-53, 55, 69].

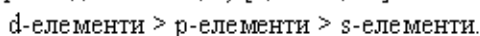
Зазначимо, що властивості досліджуваних хелатних сполук пов’язані з наступними особливостями їхньої будови [42]:

- різна природа центрального атому М при його ізоляндному оточенні L;
- різна природа хелатного вузла у комплексах загальної формули ML_n;
- різна просторова будова замісників у ліганді, розташованих поряд з хелатним вузлом комплексів ML_n;
- різні електронні властивості замісників у ліганді, спряжено зв’язаних з центральним атомом координаційного вузла в молекулах ML_n;
- різний ступінь окиснення центрального атому (Moⁿ⁺ у комплексах MoL_m).

1. Вплив природи центрального атома. Нами встановлено [8], що сульфолановмісні комплекси металів більш ефективні, як антиоксиданти, ніж вільні ацидоліганди LH. Так, при концентраціях $[CuL_2]_0 \approx 0.5 [LH]_0$ період індукції для *bis*(сульфолан-3-іл-ацетату) купруму в 7.6 раз більше, ніж для вільного ліганду. У роботі [48] показано, що антиокиснювальна ефективність комплексів металів змінюється в наступному ряду металів:



Тобто, для комплексів металів, які мають однакове ацидолігандне оточення L, але відрізняються природою центрального атома M, їх антиокиснювальна ефективність змінюється, як правило, у такій послідовності M (див. характерний приклад в табл. 1, 2) [8, 11-13, 48]:



Таблиця 1

Антиокиснювальна ефективність комплексів металів (2, 6-9) у складі базової оливи на основі естерів пентаеритриту та монокарбонових кислот фракції СЖК C_5-C_9 при $180^\circ C$ та початковій концентрації $ML_2 - 0.5\%$ мас.

ML ₂ *)	Період індукції, τ^{**} , хв.				
	(2)	(13)	(14)	(15)	(16)
CuL ₂	76	85	145	168	221
CoL ₂	54	68	127	140	197
NiL ₂	24	36	92	72	98
MnL ₂	–	–	86	–	–
FeL ₂	–	–	64	–	–
PbL ₂	–	31	43	–	56
ZnL ₂	–	29	37	–	49
CdL ₂	12	–	20	76	39
SrL ₂	–	–	11	–	–

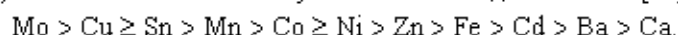
* Точність у вимірах $\tau = \pm 8\%$ відн.

** При $\tau = 18$ (іонол), 43 (ДАТ) при початкових концентраціях 0,5% мас.

Згідно з табл. 1 антиокиснювальна ефективність комплексів, як правило, змінюється в такому ряду металів: Cu > Co > Ni > Mn > Fe > Pb > Zn > Cd > Sr.

Тому при пошуку нових присадок до мастил, що виявляють антиокиснювальну дію, необхідно враховувати, що найефективнішими є сполуки перехідних металів (кобальту, нікелю, міді) та постперехідних металів (цинку, кадмію). Ефективність комплексів перехідних металів вища, ніж відомих присадок іонолу та *bis*(трифторацетилацетонату) кобальту [2, 17].

Протизношувальна ефективність органодинітофосфатів металів у базовій мінеральній оливі I-12 А ($[ML_2]_0 = 6.9 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $20^\circ C$, ЧКМТ) змінюється в основному за такою послідовністю M [31]:



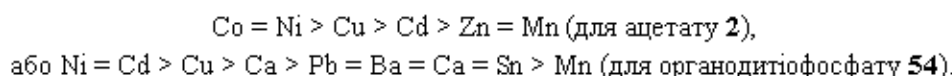
Отже, найбільш ефективними є комплекси наступних перехідних металів: молібдену, міді, марганцю, кобальту та нікелю. Вони більш ефективні, ніж вільний ацидоліганд LH. Так, для LH та його комплексу з йоном купруму величини діаметрів плям зносу сталевих кульок D_3 дорівнюють 0.80 та 0.36 мм відповідно. Комплекси неперехідних металів (барію та кальцію) не ефективні. Величини D_3 для них близькі до величин D_3 вільного ацидоліганду LH. Тому при виборі протизношувальних присадок до мастильних матеріалів на основі комплексів металів представляють інтерес саме сполуки перехідних металів.

Біоцидна ефективність змінюється, як правило, в такій послідовності [40]:



Тобто найвищу біоцидну активність виявляють металокомплекси перехідних металів (міді та нікелю). Неперехідні метали (кальцій та барій) є найменш ефективними.

Зменшення фунгіцидної дії на міцелій *Fusarium oxysporum* спостерігається у такій послідовності металів [26, 44]:

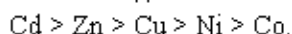


Наявність у молекулах карбоксилату (2) йонів нікелю та кадмію на 100% пригнічує ріст міцелій *Fusarium oxysporum* та *Helminthosporium sativum*. Заміна йона нікелю на кобальт сприяє зменшенню такої дії на міцелій *Fusarium oxysporum* до 73 %, а повне пригнічення росту міцелію *Helminthosporium sativum* зберігає лише *bis*(сульфолан-3-іл-ацетат) кобальту.

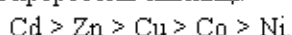
Антивірусна активність розглянути на прикладі сульфолан-3,4-*bis*(ацетатів) металів (1) [42]. Найефективнішими щодо вірусу опосавакцини є металокомплекси на основі кобальту та нікелю. Ці речовини виявляють широкий спектр фармакологічної дії. Так, комплекс нікелю має середню активність проти респіраторно-сінцитіального вірусу та вірусу герпесу простого I типу. Його дія на вірус везикулярного стоматиту межує з токсичною дією на клітини. Металокомплекси, що містять мідь та марганець, виявляють середню активність. Слід зазначити, що металокомплекс міді має високу активність щодо респіраторно-сінцитіального вірусу.

Вплив природи центрального атома на ристрегулюючу активність металокомплексних сполук розкрито в роботах [40, 26, 45-53, 55, 69] і узагальнено в оглядах [37, 38, 42]. Показано, що у разі входження до складу металокомплексу життєво необхідних металів, вони можуть спричиняти суттєву фізіологічну дію на рослинний організм [37, 26, 45, 65, 66, 69].

Так, у роботі [26] показано, що металокомплекси на основі сульфолан-3-іл-дитіокарбамінової кислоти виявляють значний інгібуючий ефект на проростках крес-салату. Інгібуюча ефективність металокомплексів (15) зменшується залежно від природи металів у такій послідовності:

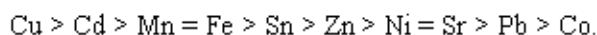


Аналогічний ряд спостерігається і для проростків пшениці:



Залежно від природи металу (табл. 13, 14) виявляють дію від інгібуючої до активуючої. Так, сполуки міді, кадмію, марганцю та заліза знижують ріст кореневої системи проростків пшениці, хоча комплекси олова та цинку такої дії не мають. У металокомплексів стронцію, свинцю та кобальту виявлено стимулюючу дію на підземну частину проростків пшениці.

Таким чином, на даній серії металокомплексів можна прослідкувати зміну інгібуючої дії на стимулюючу в такому ряду металів:



Вплив природи металу на ристрегулюючу дію органодиніофосфатів металів розглянуто в роботі [40]. Найефективнішими серед них виявилися сполуки, до складу яких входить ізопропільна група (57). Коренева система рослин більш чутлива до дії цих препаратів, ніж надземна частина. За інгібуючою дією металокомплекси купруму та кадмію перевищують еталон – гідразид малеїнової кислоти.

Авторами [42, 70, 71] синтезовані *N*-сульфоланіламінокислоти та їх металокомплекси і вивчена ристрегулююча дія одержаних сполук на перспективні сільськогосподарські культури України (табл. 2). Найчутливіші до дії металокомплексів кукурудза, квасоля, пшениця, овес, ячмінь, гречка, картопля та соняшник. Слід зазначити також, що комплекс міді ефективно впливає майже на всі досліджувані сільськогосподарські культури.

Таблиця 2

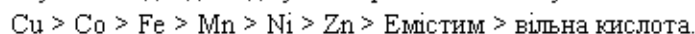
Вплив *N*-сульфоланіламінооцтової кислоти та її металокомплексів ML_2 на ріст та енергію проростання різних сільськогосподарських рослин 3-4 репродукції*

M	Досліджувані рослини**									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
L	106	107	109	105	103	102	104	100	105	102
Co	120	122	126	123	113	112	118	106	112	111
Zn	106	108	109	112	108	106	112	105	111	108
Fe	112	114	118	116	114	113	115	114	105	106
Mn	118	117	119	113	118	109	105	103	106	104
Ni	111	115	118	109	108	104	107	105	108	106
Cu	116	123	126	121	113	112	118	106	117	113
Емістим	107	108	109	106	104	105	104	103	104	106

* наведені середньостатистичні значення у відсотках до контролю (проростання насіння без стимуляторів росту);

** кукурудза – 1; квасоля – 2; цукровий буряк – 3; пшениця – 4; овес – 5; ячмінь – 6; гречка – 7; картопля – 8; соняшник – 9; льон – 10.

За даними табл. 2, стимулююча дія досліджуваних речовин зменшується в такому ряду [42]:



2. Вплив природи координаційного вузла. Крім природи центрального атома на величину τ може впливати і лігандне оточення [48]. Але вплив природи координаційного вузла, порівняно з впливом центрального атома металокомплексу, є менш суттєвим.

Для порівняння впливу природи лігандного оточення нами досліджені металокомплекси з різною природою координаційного вузла: $M[O,O]_n$ – сульфолан- та сульфоацетати (**1**, **2**, **27**); $M[S,S]_n$ – дитіокарбамідати (**15**), дитіокарбазинати (**16**) та дитіофосфати (**53-61**); $M[N,N]_n$ – комплекси на основі уротропіну і ацетонітрилу (**51**) та дендримерні металокомплекси [93]; $M[N,O]_n$ – амінокислоти (**3**, **5**, **6**), азометини (**13**, **14**) та комплекси на основі уротропіну і сульфолану (**47**), ДМСО (**49**), ДМФА (**50**) або івіну (**52**).

Результати залежності антиокиснювальної ефективності від природи координаційного вузла зведені в табл. 3 і 4.

Таблиця 3

Антиокиснювальна ефективність присадок у складі базового мастила на основі естерів пентаеритриту та СЖК C_5-C_9 при $180^{\circ}C$ і початковій концентрації $ML_2 - 0.5\%$ (мас.) [10]

Ліганд, L	Координаційний вузол	Період індукції τ , хв.			
		CuL ₂	CoL ₂	NiL ₂	CdL ₂
дитіокарбамідат NH ₂ CSS	M[S,S] ₂	168	140	72	76
діацетат (CH ₃ COO ⁻) ₂	M[O,O] ₂	76	54	24	12
азометин N=CHC ₆ H ₄ O ⁻	M[O,N] ₂	85	68	36	–

* При $\tau = 18$ (іонол), 43 (ДАТ) при початкових концентраціях 0.5% (мас.).

** Точність у вимірах $\tau = \pm 8\%$ (відн.).

Згідно табл. 3, комплекси металів, які мають у координаційній сфері фрагменти атомів сірки та азоту з рухливим атомом водню (NH) реакційноздатні у відношенні вільних радикалів і тому найефективніші серед досліджуваних сполук [48].

Металокомплексні сполуки, що містять координаційний вузол M[S,S]₂ майже втричі ефективніші ніж сполуки з координаційним вузлом M[O,O]₂.

Антиокиснювальна ефективність металокомплексів при однаковому координаційному вузлі залежить також і від просторової будови ліганду (див. табл. 4).

Таблиця 4

Антиокиснювальна ефективність присадок у складі базового пластичного мастила на основі естерів пентаеритриту при $180^{\circ}C$ і початковій концентрації $ML_2 - 2.0\%$ (мас.) [24, 57]

Ліганд, L	Координаційний вузол	Період індукції τ , хв.			
		CuL ₂	CoL ₂	NiL ₂	CaL ₂
Дитіофосфат (57)	M[S,S] ₂	175	–	170	19
Гліцил (3)	M[O,N] ₂	83	60	52	–
Валіл (4)	M[O,N] ₂	48	–	–	–
Лейцил (5)	M[O,N] ₂	35	–	–	–

З метою вивчення впливу природи координаційного вузла металокомплексів в об'ємних лігандах на гомогенний катализ радикальних реакцій нами досліджено катализ обриву ланцюгів окиснення первинних амінів фталоціаніновмісним дендримером кобальту та його низькомолекулярним аналогом [60, 62].

Встановлено, що дендримерний фталоціаніновий комплекс кобальту і його низькомолекулярний аналог інгібують окиснення аліфатичних амінів (табл. 5). Реакційна здатність пероксильних радикалів циклогексиламіну суттєво залежить від стеричних ефектів об'ємного ліганду [60].

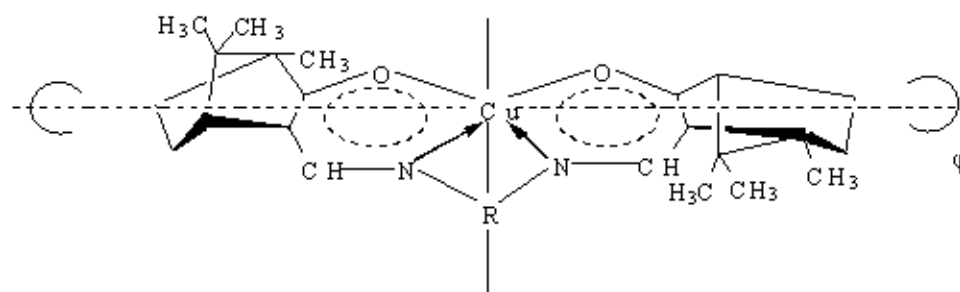
Залежність реакційної здатності пероксидних радикалів *цикло*-C₆H₁₁(OO·)NH₂ від координаційного вузла комплексів кобальту загальної формули CoL_n (при 75⁰C)

Ліганд	Координаційний вузол	k
дендример [60]	M[N,N] ₂	(1.6±0.3)·10 ⁴
фталоціанін [60]	M[N,N] ₂	(1.1±0.4)·10 ⁶
сульфолан-3-іл-ацетат [8]	M[O,O] ₂	(6.9±0.3)·10 ⁵
сульфолан-3-іл-дитіокарбамат [10]	M[S,S] ₂	(4.4±0.3)·10 ⁶
сульфолан-3-іл-аміноацетат [21]	M[N,O] ₂	(5.4±0.3)·10 ⁶

Отже, згідно наведених таблиць, на антиокиснювальну ефективність металокомплексів впливають як природа координаційного вузла лігандів.

Залежність протизношувальних властивості комплексів ML₂ від складу координаційного вузла M[X,Y]₂ (X, Y = O, S, N, Se) розглянуто в роботах [26, 41]. Знайдено, що найбільш ефективними є комплекси металів, які містять в складі координаційної сфери йони сірки, селену та азоту.

Для комплексів міді, які мають різну просторову будову хелатного вузла (кут φ між спряженими площинами металоциклів):



параметр D₃ в залежності від величин φ має такі значення: (табл. 6) (20⁰C, естери пентаеритриту, ЧКМТ, [CuL₂]₀ = 8.1·10⁻⁵ моль/л) [41].

Таблиця 6

Значення параметру D₃ в залежності від величин φ (20⁰C, естери пентаеритриту, ЧКМТ, [CuL₂]₀ = 8.1·10⁻⁵ моль/л) [29]

R	CH ₂ CH ₂	(CH ₂ CH ₂) ₂	(CH ₂ CH ₂) ₃
φ	0	40	80
D ₃	0.59	0.70	1.1

Отже, ефективними протизношувальними присадками на основі CuL₂ є ті сполуки, що мають плоский хелатний вузол (φ→0).

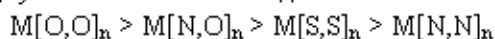
Для порівняння впливу на біоцидні властивості природи координаційного вузла в ML_n нами досліджено металокомплекси на основі сульфолан- та сульфоланоцетових кислот (координаційний вузол – M[O,O]_n) [33, 44, 69]; лактамів [42] та азометинів [44, 69] (координаційний вузол – M[N,O]_n); дитіокарбамінової [34, 44, 69] та дитіофосфорної [26, 47, 40] кислот (координаційний вузол – M[S,S]_n); гексаметилентетраміну (ГМТА) та ацетонітрилу (координаційний вузол – M[N,N]_n), сульфолану, сульфолену, івіну, ДМСО та диметилацетаміду (координаційний вузол – M[N,O]_n) [42] (див табл. 7).

Таблиця 7

Залежність біоцидної ефективності металокомплексів ML_n від природи координаційного вузла

№	Кординаційний вузол, сполука	Cladosporium resinae (у балах)	Fusarium oxysporum (у відсотках)
1.	Cd[O,O] _n (1)	1	100
2.	Cd[N,O] _n (38)	2-3	40
3.	Cd[N,O] _n (13)	2-3	20
4.	Cd[N,O] _n (50)	2-3	46
5.	Cd[S,S] _n (15)	2	88
6.	Cd[S,S] _n (53)	2	38
7.	Cd[N,N] _n (51)	4	12

Відповідно до даних табл. 7 природа координаційного вузла суттєво впливає на біоцидні властивості металокомплексів. Найефективнішими є металокомплекси з координаційними вузлами [O,O] і [S,S]. Заміна кисню на азот призводить до зменшення біоцидної дії на 44-80%. Металокомплексні сполуки, що мають координаційний вузол M[N,N]_n, майже не виявляють біоцидної дії. Зменшення біоцидної активності при однаковому центральному атомі відбувається в такій послідовності:



Таким чином, найефективнішими металокомплексами, що мають біоцидні властивості, є ацетати, лактами та дитіокарбамати. Металокомплекси на основі гексаметилентетраміну та ацетонітрилу не є ефективними для пошуку нових присадок, що виявляють біоцидну дію.

Найактивніше антивірусну дію виявляють карбоксилати, що містять координаційний вузол M[O,O]_n, тоді як сполуки на основі дитіокарбаматів (координаційний вузол M[S,S]_n) є менш ефективними. Так, високу антивірусну активність щодо вірусів осповакцини та герпесу простого I типу має лише сполука (15), що містить цинк. Середню активність проти вірусу везикулярного стоматиту, респіраторно-сінцитального вірусу та вірусу класичної чуми птахів виявили металокомплекси кобальту та нікелю [42].

Фунгістатичну дію серед досліджених сполук найефективніше виявили металокомплекси з координаційними вузлами M[O,O]_n (карбоксилати), M[S,S]_n (дитіокарбамати) та M[N,O]_n (лактами) [42].

Залежно від природи координаційного вузла металокомплексні сполуки виявляють як інгібуючу, так і стимулюючу дію. Так, металокомплекси з координаційними вузлами M[O,O]_n і M[S,S]_n мають інгібуючу дію на рослини, а з координаційними вузлами M[N,O]_n і M[N,N]_n – стимулюючу. Дослідження рістрегулюючої активності металокомплексів на основі уротропіну показали їх високу стимулюючу ефективність щодо схожості насіння, кореневу та надземну частини сільськогосподарських рослин [42-45, 68, 69]. Найбільший стимулюючий ефект виявили комплекси Co, Mn та Ba.

За стимулюючою дією на проростках крес-салату та пшениці металокомплекси Co, Mn та Ba (49) значно перевищували еталон і тому були рекомендовані для подальших досліджень. Вплив таких металокомплексів на схожість рису та накопичення сухої маси проростками розкрито у роботах [51-53, 55].

У лабораторних дослідках на насінні цукрового буряку встановлено [42], що ці металокомплекси підвищують схожість насіння на 15-25% та врожайність коренеплодів на 18%.

Вплив металокомплексів (49) на схожість та швидкість проростання зернових, технічних овочевих і баштанних культур вивчався як у лабораторних (табл. 8), так і польових умовах [42, 51-53, 65, 66]. Використання препаратів на сільськогосподарських культурах виявилось досить ефективним.

Таблиця 8

Залежність схожості насіння овочевих та баштанних культур від природи металу в металокомплексі (49)

M	Схожість, %			
	томатів	динь	кавунів	огірків
Емістим 0.005 %	96.0	82.0	76.7	86.0
Co (49) 0.005 %	98.2	89.0	78.0	91.0
Mn (49) 0.005 %	97.0	94.2	85.0	89.0
Ba (49) 0.005 %	98.6	97.8	98.8	92.0
Fe-ДТПА 1.5 %	97.6	94.4	81.2	89.8
Контроль H ₂ O	90.5	72	76	76.7

3. Стеричні властивості лігандного оточення. Залежність антиокиснювальної (табл. 9), протизношувальної (табл. 10) та біоцидної (табл. 11) ефективності металокомплексів від стеричних властивостей замісників R у лігандах розглянуто нами [11, 12, 41] на органодиніофосфатах (53-61). Характерною особливістю будови цих комплексів є те, що вони мають близькі полярні характеристики замісників R, але суттєво відрізняються за об'ємом (див. табл. 9).

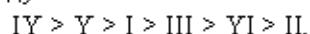
Таблиця 9

Залежність антиокиснювальної ефективності металокомплексів (57-59) від стереохімії замісників R лігандів у складі оливи VI-2; концентрація присадок – 5.0·10⁻³ моль/л

Показник	Замісник R у [(RO) ₂ P(S)S] ₂ Ni			
	ізо-C ₃ H ₇	цикло-C ₆ H ₁₁	n-C ₄ H ₉	трет-C ₄ H ₉
Період гальмування, τ, хв (140 ⁰ С)	69±4	43±3	50±2	29±3
Стерична константа, V _R [94]	0.68	0.87	1.02	1.24

Антиокиснювальна ефективність присадок (57-59) зростає в такому ряду замісників R координованих лігандів: *ізо*-C₃H₇ > *н*-C₄H₉ > *цикло*-C₆H₁₁ > *трет*-C₄H₉. Даний ряд збігається з рядом зменшення просторового екранування замісниками R у координованому ліганді центрального атома М.

Згідно даних табл. 10, протизношувальна ефективність присадок суттєво залежить від стеричних властивостей замісника R і змінюється в ряду:



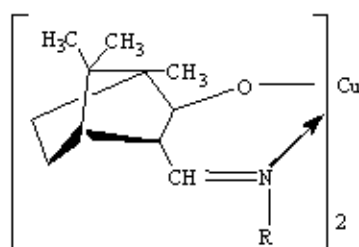
який співпадає з рядом зменшення просторового об'єму замісників R в лігандах молекул CuL₂, охарактеризованих відомими стеричними константами Чартона V_R [72].

Таблиця 10

Залежність протизношувальної ефективності комплексів загальної формули CuL₂ від стеричних властивостей замісників R в лігандах (константа V_R) (базова олива I-5A, [CuL₂]₀ = 1.0 · 10⁻² моль/л, 20⁰С, ЧКМТ) [29]

Замісник R	D ₃ , мм	V _R , нм [24]
CH ₃ (IV)	0.26	0.052
<i>н</i> -C ₃ H ₇ (V)	0.31	0.068
<i>ізо</i> -C ₃ H ₇ (I)	0.36	0.076
<i>ізо</i> -C ₃ H ₇ (X)		0.076
<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ (III)	0.54	0.087
<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ (IX)		0.087
<i>н</i> -C ₄ H ₉ (VI)	0.67	0.100
<i>н</i> -C ₄ H ₉ (VIII)		0.100
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ (II)	0.82	0.124
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ (VII)		0.124

Аналогічні закономірності одержані також і для комплексів купруму з похідними камфори загальної формули:



де R = *трет*-C₄H₉ (VII), *н*-C₄H₉ (VIII), *цикло*-C₆H₁₁ (IX), *ізо*-C₃H₇ (X).

Величини D₃ для цих сполук в складі естерів пентаеритриту змінюються в такому ряді замісників R: VII > VIII > IX > X.

Таблиця 11

Залежність біоцидної ефективності металокомплексів загальної формули [(RO)₂P(S)S]₂Ni від стеричних властивостей замісників [26, 40, 47]

№	Замісник R	Пригнічення Cladosporium resinae (у %)	№	Замісник R	Пригнічення Cladosporium resinae (у балах)
1.	C ₂ H ₅ O	3	5.	C ₆ H ₅ O	2
2.	<i>ізо</i> -C ₃ H ₇ O	3	6.	CH ₃ C ₆ H ₄ O	3
3.	<i>трет</i> -C ₄ H ₉ O	4	7.	Сульфолан-3,4- <i>біс</i>	1
4.	C ₆ H ₁₁ O	4	8.	2-сульфолан-4-іл	1

За даними табл. 11, біоцидна властивість металокомплексів залежить і від стеричних властивостей замісників. Так, аліфатичні сполуки, що мають нерозгалужену будову, є більш ефективнішими у порівнянні з розгалуженими.

Дослідження впливу просторової будови ліганду на біоцидні властивості комплексів проведено на комплексах міді, кадмію, кобальту, нікелю, олова та цинку [26]. Встановлено, що аліфатичні замісники спричиняють, загалом, помірну біоцидну активність. Якщо лігандом є нафтовий радикал (59), спостерігається послаблення біоцидної дії комплексів олова, свинцю та нікелю. Сульфолан- та сульфоланвімісні комплекси (53, 54) міді мають найбільшу біоцидну дію.

Залежно від просторової будови ліганду біоцидна активність металокомплексів зменшується в такому ряду: **54 > 53 > 61 > 55 = 56 > 57 > 60 > 58 > 59**.

Одержані дані свідчать про необхідність пошуку ефективних біоцидних присадок серед сульфоланвмісних металокомплексних сполук.

Природа ліганду та його стеричні властивості суттєво впливають і на фунгіцидну активність металокомплексу. Найбільш ефективно справляють вплив на міцелій грибів *Fusarium oxysporum* та *Helminthosporium sativum* карбоксилати, дитіокарбамати та металокомплекси на основі лактамів. Для металокомплексних сполук на основі купруму фунгіцидна ефективність зменшується в такій послідовності [44, 69]: **27 > 15 > 1 > 2 > 42 > 53 > 54 > 16 > 14 > 48 > 13** (для *Fusarium oxysporum*), але дещо інакше для *Helminthosporium sativum*: **27 = 2 > 1 > 15 > 42 > 53 > 13 > 16 > 14 = 48 = 17**.

Слід зазначити, що металокомплекси на основі сульфоланвмісних лактамів та капролактаму характеризуються широким спектром фунгіцидної активності. Найвища активність спостерігається у препаратів, що містять хлорид міді, координований лактамом. Так, металокомплекс (**42**) пригнічує буру іржу пшениці (на 50%), фітофтороз томатів (на 80%), борошністу росу огірків (на 60%), сіру гниль бобів (на 60%) та розвиток спор пухирчастої сажки проса *Sphaelotheca reisei-milasei* (на 100%). Заміна атома хлору на метильну групу знижує фунгіцидну дію з 60% до 7% щодо борошністої роси огірків.

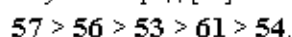
Металокомплекс на основі капролактаму (**45**) гальмує розвиток *Phytophthora infestans* на 98%, тобто за фунгіцидною дією подібний до цинебу [73].

Більш широкий спектр дії має капролактамовий комплекс, що містить сульфат міді (**46**). Він є ефективним проти фітофторозу (85-90%) і кладоспоріозу томатів (до 100%), переноспорозу та церкоспорозу цукрового буряку (83%) [74].

Вплив стеричних властивостей ліганду на антивірусну активність щодо респіраторно-сінцитіального вірусу можна розглянути на прикладі металокомплексів кобальту. Так, середню активність виявляють сульфолан-3,4-*bis*(ацетат) кобальту та *bis*(1,1-діоксотіолан-3-*il*-дитіокарбамдат) кобальту. Якщо лігандом у металокомплексі є сульфолан-3-*il*-, то його активність знижується. Дія сполуки, що має подвійний зв'язок у гетероциклі, межує з токсичною дією на клітини.

Дослідження антимікробної активності підтвердили, що синтезовані металокомплекси не є ефективними у відношенні до вищеназваних бактерій. Але *bis*(сульфолан-3-*il*-дитіокарбамат) кадмію (**15**) виявляє помірну дію щодо стафілококу золотистого 209-P та кишкової палички 675 і потребує подальшого вивчення.

Вплив стеричних властивостей ліганду на ристрегулюючу активність металокомплексів розглянуто на прикладі органодитіофосфатів металів [40, 47]. Встановлено, що залежно від об'єму ліганду металокомплекси виявляють як інгібуючу, так і активуючу дію [47]. За ступенем зниження інгібуючої активності щодо проростків пшениці металокомплекси можна розташувати у такий ряд [42]:



Отже, аліфатичні органодитіофосфати металів виявляють інгібуючу дію на лінійний ріст та сиру масу пшениці, тоді як сульфоланвмісні металокомплекси – стимулюючий ефект.

4. Електронна природа замісників у координованих лігандах. Вплив на антиокиснювальну (табл. 12) та протизношувальну (табл. 13) ефективність металокомплексів електронної природи замісників у координованих лігандах, спряжено зв'язаних з координаційним вузлом, проведено на прикладі азометинів загальної формули: [2-(4-R-C₆H₄N=CH)C₆H₄O]₂M (табл. 12).

Таблиця 12

Залежність реакційної здатності пероксидних радикалів *цикло*-C₆H₁₁(OO·)NH₂ з металокомплексами загальної формули [2-(4-R-C₆H₄N=CH)C₆H₄O]₂Cu від природи замісника R і полярографічного потенціалу відновлення металокомплекса (E_{1/2}) при 75^oC [16]

Замісник R	NO ₂	H	OH	OCH ₃	CH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉
k ₁ , л/(моль·с)	2.8·10 ⁸	1.5·10 ⁸	9.0·10 ⁷	8.0·10 ⁷	8.5·10 ⁷	7.0·10 ⁷
E _{1/2} (піридин)	-0.04	-0.08	-0.12	-0.20	-0.24	-0.25

Отже, величини k₁ збільшуються згідно посилення електроноакцепторних властивостей замісників R у ліганді, сполучених з центральним атомом. Наприклад, заміна замісника R з *трет*-C₄H₉ у імінокомпоненті досліджуваного комплексу на більш електроноакцепторний замісник - NO₂ призводить до збільшення k₁ у 4 рази.

Антиокиснювальні властивості металокомплексних сполук залежать також від будови α-пероксидного радикалу та концентрації металокомплексу в мастилі.

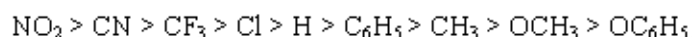
Вплив на протизношувальну ефективність комплексів загальної формули ML_2 електронної природи замісників в координуваних лігандах, спряжено зв'язаних з центральним атомом (хелатним вузлом), одержані на прикладі комплексів $[2-(CH=NC_6H_4-4-R_1)C_6H_4O]_2Ni$ (табл. 13) [28].

Таблиця 13

Залежність протизношувальної ефективності комплексів загальної формули $[2-(CH=NC_6H_4-4-R_1)C_6H_4O]_2Ni$ від електронних властивостей замісників R_1 в ліганді (естери пентаеритриту, $[NiL_2]_0 = 5.8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $20^\circ C$, ЧкМТ) [31]

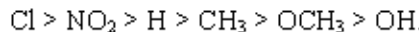
Замісник R_1	D_3 , мм	Константа Гаммета σ [75]
NO_2	0.39	0.66
CN	0.42	0.46
CF_3	0.45	0.45
Cl	0.51	0.227
H	0.66	0
C_6H_5	0.75	- 0.01
CH_3	0.8	- 0.17
OCH_3	0.9	- 0.268
OC_6H_5	0.93	- 0.32

Згідно з одержаними даними, протизношувальна ефективність комплексів NiL_2 змінюється в ряду замісників R_1 :



Цей ряд співпадає з рядом зменшення електронодонорних властивостей замісників R_1 (охарактеризовані відомими константами Гаммета σ [31]).

Такі ж закономірності характерні і для комплексів купруму $[2-(CH=NC_6H_4-4-R_1)C_6H_4O]_2Cu$ в залежності від електронних властивостей замісників R_1 [27]. Величини D_3 змінюються в ряду R_1 (базове мастильне середовище – естери пентаеритриту, $20^\circ C$):



Для комплексів $[(4-R_1C_6H_4O)_2P(S)S]_2Ni$ в базовій оливі I-12A одержано $D_3 = 0.51$ ($R_1=H$) і 0.59 мм ($R_1=CH_3$)

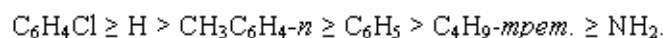
Дослідження впливу електронної природи замісників у координуваних лігандах на біоцидну ефективність металокомплексів ML_n проведено на сполуках (38-43) (табл. 14).

Таблиця 14

Залежність біоцидної ефективності металокомплексів (38-43) від електронної природи замісників R^2 у координуваних лігандах

№	Замісник R^2 , сполука	Пригнічення росту міцелію	
		Cladosporium resinae, у балах	Fusarium oxysporum, у відсотках
1.	H (38)	2	40
2.	C_4H_9 -трет. (39)	3	13
3.	C_6H_5 (40)	2-3	20
4.	$CH_3C_6H_4-n$ (41)	2-3	27
5.	C_6H_4Cl (42)	2	46
6.	NH_2 (43)	3	8

Згідно з одержаними даними, біоцидна та фунгістатична ефективність комплексів зменшується в ряду замісників R^2 [42]:



Слід зазначити, що даний ряд добре корелює з рядом зменшення електронодонорних властивостей замісників R^2 .

5. Ступінь окиснення центрального атому. Для цих досліджень був обраний ряд відомих за будовою комплексів йонів молібдену [26]: $[MoCl_3 \cdot 2LH]$ (XI), $[MoCl_4 \cdot 2LH]$ (XII), $[MoCl_5 \cdot 2LH]$ (XIII), $[MoO_2Cl_2 \cdot 2LH]$ (XIV), (LH – алкенілсукцинімід діетилентриаміну (алкеніл – $C_{12}H_{23}$)), для яких ступінь окиснення йону молібдену

змінюється від 3+ до 6+ (дані за методиками PEC [68]). Величини параметру D_3 для металокомплексів (XI-XIV) наведені в табл. 15.

Таблиця 15

**Залежність протизношувальної ефективності комплексів (XII-XV)
від ступеня окиснення центрального атому (базова олива I-12А,
початкова концентрація присадки – $6.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 20°C, ЧКМТ) [26]**

Присадка	XI	XII	XIII	XIV
D_3 , мм	0.75	0.54	0.46	0.38
Ступінь окиснення Mo^{n+}	3+	4+	5+	6+

Згідно цих даних, чим вищий ступінь окиснення центрального атому, тим вища і протизношувальна ефективність металокомплексної присадки. Очевидно, чим більший дефіцит електронів біля центрального атому, тим легше він координується (хемосорбується) на ювенільній поверхні тертя, створюючи захисну відзношування плівку.

6. Поверхня тертя. Протизношувальні властивості комплексів металів часто пов'язують з уявленнями про утворення на ювенільній поверхні тертя адсорбційного (хемосорбційного) шару молекул присадки [76, 77]. Як наслідок, протизношувальна ефективність, наприклад, *bis* (діалкілдитіофосфатів) купруму (I-VI) буде зв'язана зі зменшенням здатності до адсорбції сполук ML_2 на поверхні тертя, внаслідок збільшення просторового екранування замісниками R центру адсорбції – хелатного вузла $Cu[S_2S]_2$. Ці загальні уявлення [76] підтверджують експериментальні результати, одержані при дослідженні поверхонь тертя сталених кульок трибometру після завершення дослідів в розчинах комплексів купруму (I), (II), (IV) [26, 27, 30, 31]. Методом растрової електронної мікроскопії в поєднанні з рентгеноспектральним мікронзондовим аналізом (методика [76]) в слідах тертя знайдено елементи (Сульфур, Купрум, Фосфор), які входять до складу цих присадок. При цьому ряд зменшення концентрації сульфуру в слідах тертя симпатний ряду зменшення протизношувальної ефективності досліджених присадок. Характерно також, що співвідношення між складовими елементами присадки $[(i\alpha-C_3H_7O)_2P(S)S]_2Cu$ на поверхні тертя і у вихідній сполуці майже постійні [26, 28, 31].

Дані р-рентгеноелектронного спектру комплексу CuL_2 та елементів цього комплексу наведені в табл. 16 [41].

Таблиця 16

Енергії зв'язку ($E_{сз}$, eВ) елементів у вихідному комплексі $[(i\alpha-C_3H_7O)_2P(S)S]_2Cu$ та елементів цієї сполуки на поверхні тертя (мастильне середовище – тетрадекан)

$[(i\alpha-C_3H_7O)_2P(S)S]_2Cu$	Cu 2p _{3/2}	P 2p	S 2p	Інші лінії
У вихідному CuL_2	932.8	133.6	162.7	
На поверхні тертя	933.3	133.6	162.8	932.5 (Cu^0) 933.0 (Cu^{1+})

Згідно цих даних значення $E_{сз} = 932.5$ eВ відповідає стану Cu^0 , $E_{сз} = 933.0$ – Cu^{1+} ; величина $E_{сз} = 933.3$ eВ (основний в спектрі PEC) перевищує значення $E_{сз}$ для стану Cu^{2+} у вихідному комплексі. Величина $DE_{сз}$ відповідає формальному збільшенню ступеня окиснення купруму на 0.4-0.5 од., тобто на поверхні тертя ступінь окиснення купруму близька до 2.5+.

Використавши відомий метод пошарового травлення поверхні тертя йоном аргону, встановлено товщину шару, який містить сполуки купруму. Він складає 0.05 мкм з глибиною проникнення в сталевий зразок тертя до 0.1 мкм [30, 31].

Аналогічні закономірності характерні і для комплексів інших металів, наприклад, нікелю, кобальту, цинку та барію [26].

Формальний ступінь окиснення цих іонів металів на поверхні тертя складає: 2.8+ (Ni), 2.3+ (Zn), 2.8+ (Co), 2.1+ (Ba).

Одержані величини в зміні $E_{сз}$ пояснюємо тим, що йон металу у складі комплексу ML_2 має здатність частково передавати свої електрони при координації на ювенільній поверхні тертя залізу: $L_2M \cdot Fe$. При цьому, зрозуміло, частково збільшується і ефективний заряд йону металу M та формально підвищується ступінь його окиснення від 2.0 до (2.1÷2.8).

7. Вплив концентрації металокомплексу. Залежність антиокиснювальної ефективності сульфолановмісних металокомплексів від їх концентрації розглянуто на карбоксилатах (2) та дитіокарбамідатах (15) [8, 10]. Встановлено, що характерною особливістю інгібованого окиснення мастильних матеріалів є збільшення періоду індукції пропорційно концентраціям комплексів металів.

Залежність рiстрегулюючої активностi металокомплексiв вiд iх концентрацiї дослiджено в межах вiд 10^{-2} до 10^{-5} м.ч. [47, 52, 55].

Оптимальною для виявлення стимулюючого ефекту сульфоланвiсних металокомплексiв є концентрацiя 10^{-3} – 10^{-4} м.ч. За впливом на лiнійний рiст та сиру масу проросткiв пшеницi оптимальною концентрацiєю металокомплексу (49), що мiстить як центральний атом Манган, Кобальт або Барiй є 10^{-4} м.ч. Змiна оптимальної концентрацiї призводить до зменшення стимулюючого ефекту [55]. Комплекс кобальту в оптимальнiй концентрацiї виявляє суттєву стимулюючу дiю на схожiсть насiння та енергiю проростання зернових та технiчних культур[52]. Комплекс барiю у зазначенiй концентрацiї виявляю значну цитокиiнову дiю.

Висновки

Узагальнено емпиричнi фактори, що впливають на хiмотологiчну та біологiчну активнiсть металокомплексiв. Отриманi результати свiдчать про експериментальну можливiсть регулювання хiмотологiчної та біологiчної активностi комплексiв металiв за рахунок використання таких основних чинникiв, як природа центрального атома М при однаковому лiгандному оточеннi L; природа координацiйного вузла, просторова будова лiгандного оточення i α -пероксидних радикалiв, ступiнь окиснення центрального атома, концентрацiя металокомплексу тощо.

Показано, що синтез та вивчення практично корисних властивостей сульфоланвiсних металокомплексiв має не тiльки науковий, але i практичний iнтерес для пошуку нових полiфункцiональних присадок до нафтопродуктiв та біологiчно активних речовин.

РЕЗЮМЕ

Узагальненi дослiдження з хiмотологiчної та біологiчної активностi сульфолановiсних металокомплексiв. Виявленi основнi емпиричнi фактори, якi визначають взаємозв'язок будови металокомплексу з його властивостями. Зроблено висновки щодо характеру впливу на iх практично-кориснi властивостi наступних чинникiв: концентрацiї металокомплексу, природи i ступеня окиснення центрального атома М, природи координацiйного вузла, стеричних властивостей замісникiв у лiгандi та iх електронної природи.

РЕЗЮМЕ

Обобщены исследования по химмотологической и биологической активности сульфолансодержащих металлокомплексов. Обнаружены основные эмпирические факторы, которые определяют взаимосвязь строения металлокомплекса с его свойствами. Сделаны выводы относительно характера влияния на их практически-полезные свойства следующих факторов: концентрации металлокомплекса, природы и степени окисления центрального атома М, природы координационного узла, стерических свойств заместителей в лиганда и их электронной природы.

SUMMARY

The investigations of chemotological and biological activity of Sulfolan-comprising metallic complexes are generalized in this work. The main empiric factors which define interrelation of the structure of metallic complex with its characteristics are revealed. The conclusions concerning the character of their influence on their practically efficient properties of following reasons are made: concentration of metallic complex, nature and degree of central atom M oxidation, nature of coordinating joint, steric characteristics of substitutes in liganda and their electronic nature.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лашки В.Л. Химмотология. М: Химия, 1986. - 368 с.
2. Ковтун Г.А., Беренблом А.С., Моисеев И.И. Металлсодержащие оксиданты к нефтепродуктам. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. - 50 с.
3. Ковтун Г.А., Моисеев И.И. Металлокомплексные ингибиторы окисления. Киев: Наукова думка, 1993. - 224 с.
4. Ковтун Г.А., Плужников В.А. Химия и технология металлокомплексных стабилизаторов окисления. Киев: ИБОНХ АН Украины, 1994. - 240 с.
5. Ковтун Г.А., Плужников В.А. Кислоты Льюиса – стабилизаторы окисления органических соединений. Киев: ИБОНХ АН Украины, 1994. - 132 с.
6. Ковтун Г.А., Плужников В.А. Химия ингибиторов окисления органических соединений. Киев: Наукова думка, 1995. - 296 с.
7. Ковтун Г.А. Металлокомплексный катализ в реакциях ингибирования окислительных процессов: становление и состояние проблемы // Теоретическая и эксперимент. химия. - 1993. - № 1. - С. 3-18.
8. Сенченко Г.Г., Суховерхов В.В., Ковтун Г.А. Антиокислительные свойства комплексов металлов с сульфолан-3-уксусной кислотой в смазочных маслах // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1991. - №41. - С. 51-53.

9. Ковтун Г.А., Сенченко Г.Г., Суховерхов В.В., Лысенко Д.Л. Вплив просторової будови пероксильних радикалів на їх реакційну здатність з *bis*(3-тіолан-1,1-діоксиацетатом) міді // Доповіді АН УРСР -1990. - серія Б. - №10. - С. 48,49.
10. Сенченко Г.Г., Суховерхов В.В., Ковтун Г.А. Антиокислительные свойства комплексов металлов с *bis*(1,1-диоксотіолан-3-іл-дитіокарбаматами) металлов в смазочних матеріалах // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1992. - №43. - С. 60-62.
11. Ковтун Г.А., Жуковская Г.Б., Кратко Г.А., Суховерхов В.В. Антиокислительные свойства *bis*(диалкилдитиофосфатов) металлов в смазочних маслах: влияние природы металла и стереохимии алкильных заместителей // Доповіді АН УРСР. - 1991. - №4. - С. 105-107.
12. Суховерхов В.В., Ковтун Г.А., Жуковская Г.Б., Кратко Г.А. Влияние строения *bis*(диалкилдитиофосфатов) металлов на их антиокислительные свойства в смазочних маслах // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1992. - №43. - С. 39-41.
13. Сенченко Г.Г., Суховерхов В.В., Ковтун Г.А. Антиокислювальні властивості комплексів металів на основі сульфолановмісних дитіокарбазинів і азометинів в мастильних маслах // Доповіді АН України. -1992. - №8. - С. 139-142.
14. Кратко Г.А., Суховерхов В.В., Жуковская Г.Б., Ковтун Г.А. Реакционная способность *bis*(диалкилдитиофосфатов) никеля с пероксильными радикалами // Доповіді АН України. - 1992. -№11. - С. 140-143.
15. Ковтун Г.А., Кратко Г.А., Суховерхов В.В., Жуковская Г.Б. Реакционная способность пероксильных радикалов при взаимодействии с *bis*(диизопропилдитиофосфатом) никеля // Теоретическая и эксперимент. химия. - 1992. - Т. 28, №3. - С. 236-238.
16. Ковтун Г.А., Суховерхов В.В., Сенченко Г.Г., Лысенко Д.Л. Комплексы металлов – ингибиторы окисления органических соединений: природа металла и лиганда // Нефтепереработка и нефтехимия. -1994. - №46. - С. 39-43.
17. Суховерхов В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.А. Синтез и антиокислительная активность сульфолансодержащих металлокомплексов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1994. - №46. - С. 43-46.
18. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Пилявский В.С., Майфет Ю.П., Москаленко О.В., Суховерхов В.В. Эффективность обрыва цепей окисления метилового эфира олеиновой кислоты природным фенилглюкозидом - арбутином // Доповіді НАН України. - 1995. - №4. - С. 88-90.
19. Суховерхов В.В., Сенченко С.Г., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О. Багаторазовий обрыв ланцюгів окиснення циклогексиламіну *bis*-(1,1-діоксотіоланіл-3-дитіокарбамдатом) цинку, кадмію, олова та свинцю // Доповіді НАН України. - 1997. - №10. - С. 160-162.
20. Суховерхов В.В., Сенченко С.Г., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О. Каталіз обриву ланцюгів окиснення циклогексиламіну *bis*-(1,1-діоксотіоланіл-3-дитіокарбамдатом) міді, кобальту та нікелю // Доповіді НАН України. - 1998. - №1. - С. 183-185.
21. Суховерхов В.В., Швидко О.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О. *Bis*-[(1,1-діоксотіолан-3-іл-) аміноацетати] металів в каталізі обриву ланцюгів окиснення аліфатичних амінів // Доповіді НАН України. - 1998. -№5. - С. 146-149.
22. Суховерхов В.В., Швидко О.В., Ковтун Г.О. Каталіз обриву ланцюгів окиснення циклогексиламіну *bis*-[(1,1-діоксотіолан-3-іл-)аміноацетатами] міді // Укр. хім. журн. - 1999. - Т. 65, №8. - С.113-116.
23. Суховерхов В.В., Швидко О.В., Пустарнакова Г.Ф., Ковтун Г.О. Эффект просторової будови карбоксилатів міді в каталізі обриву ланцюгів окиснення циклогексиламіну // Доповіді НАН України. - 1999. - №2. -С. 153-156.
24. Суховерхов В.В., Ковтун Г.А., Швидко Е.В. и др. Антиокислительная эффективность *bis*[(сульфолан-3-іл) аміноацетатов] металлов в составе пластичной смазки // Катализ и нефтехимия. - 1997. - №3. -С. 24,25.
25. Суховерхов В.В., Ковтун Г.А., Сенченко С.Г., Сенченко Г.Г. Механізм антиокислювальної дії металокомплексних сполук на основі сульфоландитіокарбамінової кислоти // Катализ и нефтехимия. -1997. - №3. - С. 20-23.
26. Москаленко О.В. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. - Київ: ІБОНХ НАН України, 2000. - 18 с.
27. Ковтун Г.А. // Сб. Безъносность. - Ростов-на-Дону: РПИ, 1994. - С. 106-113.
28. Ковтун Г.А., Майфет Ю.П., Суховерхов В.В. Влияние химического строения металлокомплексных присадок на их противоизносные свойства в смазочних маслах // Сб. "Износостойкость машин". - Брянск: БТИ, 1991. - Ч. 2. - С. 61,62.
29. Москаленко О.В., Суховерхов В.В., Пилявский В.С., Ковтун Г.А. Влияние пространственного строения алкильных заместителей *bis*(диалкилдитиофосфатов) меди на их противоизносные свойства в смазочних маслах // Катализ и нефтехимия. - 1995. - № 1. - С. 25,26.

30. Ковтун Г.А., Москаленко О.В., Суховеев В.В., Пилявський В.С. Противоизносные свойства бис-(диалкилдитиофосфатов) металлов: влияние природы центрального атома // Катализ и нефтехимия. -1996. - № 2. - С. 35,36.
31. Суховеев В.В., Москаленко О.В., Пилявський В.С., Ковтун Г.А. Противоизносные свойства комплексов металлов: электронные свойства заместителей в лиганде // Катализ и нефтехимия. - 1997. - №3. - С. 18,19.
32. Суховеев В.В., Ковтун Г.А., Швыдко Е.В., Пустарнакова Г.Ф. Повышение радиационной стойкости пластичных смазок бис[сульфолан-3-ил)аминоацетатами] металлов // Катализ и нефтехимия. - 1999. -№3. - С. 26,27.
33. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.А., Кратко Г.А. Синтез и фунгицидные свойства комплексов металлов с 1,1-диоксотиоланил- и тиоленилуксусными кислотами // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1992. - №42. - С. 71-73.
34. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.А., Пархоменко П.И. Синтез и фунгицидные свойства комплексов металлов 1,1-диоксотиолан-3-ил-дитиокарбаминовой кислоты // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1993. - №44. - С. 72-74.
35. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О. Металокомплекси: фармакологічні властивості. - Київ: ІБОНХ НАН України, 1999. - 214 с.
36. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О. Металокомплексні сполуки - диригенти фотосинтезу. - Київ: ІБОНХ НАНУ, 1997. - 126 с.
37. Суховеев В.В. Гербицидна та рістрегулююча активність гетероциклічних металокомплексних сполук // Наукові записки Тернопільського педуніверситету. Серія: Хімія. - 1997. №1. - С.24-29.
38. Суховеев В.В. Металокомплексні сполуки: гербицидна та рістрегулююча активність // Наукові записки НДПІ ім. М.В.Гоголя. - Ніжин, 1997. - С. 126-134.
39. Суховеев В.В. Металокомплексні сполуки: фунгіцидна активність (огляд) // Наукові записки НДПІ ім. М.В.Гоголя. - Ніжин. - 1998. - С. 85-100.
40. Суховеев В.В., Москаленко О.В., Ковтун Г.О. Протизношувальні та біологічні властивості органодитиофосфатів металів // Катализ и нефтехимия - 2000. - № 5-6. - С. 81-87
41. Ковтун Г.О., Суховеев В.В. Протизношувальні властивості комплексів металів: зв'язок будови з ефективністю // Укр. хім. журнал. - 2000. - №9. - С. 22-26.
42. Суховеев В.В. Металокомплексні сполуки на основі похідних сульфолану-3: біологічна активність // Катализ и нефтехимия. - 2001. - № 7. - С. 55-62.
43. Безменова Т.Э., Химия тиолен-1,1-диоксида. Киев, Наукова думка, 1981.
44. Сенченко Г.Г., Суховеев В.В., Ковтун Г.О., Сенченко С.Г., Москаленко О.В., Борейко В.К. Фунгіцидна властивість металокомплексних сполук на основі β-похідних 3-тиолен-1,1-діоксиду // Актуальні питання природознавства. - НДПІ. - 1995. - С. 129-132.
45. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О. та ін. Рістрегулююча активність металокомплексних сполук на основі β-похідних 3-тиолен-1,1-діоксиду // Актуальні питання природознавства. - НДПІ. - 1995. - С. 151-155.
46. В.В.Суховеев, Г.Г.Сенченко, Г.О.Ковтун, С.Г.Сенченко. Фармакологічна властивість металокомплексних сполук на основі β-похідних 3-тиолен-1,1-діоксиду //Актуальні питання природознавства. - НДПІ. - 1995. - С. 155-159.
47. Суховеев В.В., Ковтун Г.О., Москаленко О.В. та ін. Вивчення біологічної активності органодитиофосфатів металів // Наукові записки НДПІ ім.М.В.Гоголя. - 1996. - Т. XVI. - Вип.1. - С. 31-34.
48. В.В.Суховеев, С.Г.Сенченко, Г.Г.Сенченко, Г.О.Ковтун. Антиокиснювальні властивості сульфолановмісних металокомплексів // Наукові записки НДПІ ім. М.В.Гоголя. - 1997. - №1. - С. 115-120.
49. В.В.Суховеев, О.В.Москаленко, Г.О.Ковтун, Г.Г.Сенченко. Протизношувальні та антифрикційні властивості бис(1,1-діоксотиолен-2-іл-4-дитиофосфатів) металів у складі пластичних мастил // Наукові записки НДПІ ім. М.В.Гоголя. - Ніжин. - 1998. - С. 101-104.
50. Суховеев В.В., Приплавко С.О., Пономаренко С.П. та ін. Вивчення впливу металокомплексних сполук на основі уротропіну на ріст та розвиток кукурудзи // Наукові записки НДПІ ім. М.В.Гоголя. - Ніжин. - 1998. - С. 81-84.
51. Пат. № 29138 А Україна, МКІ С 07 F 15/06, А 01 N 55/02. Тетрадиметилсульфоксидгексаметилентетрамінбисдихлорид металу для підвищення врожайності сільськогосподарських культур / В.В.Суховеев, С.П.Пономаренко, С.О.Приплавко, Г.О.Ковтун. - № 98010201; Заявл. 15.01.1998; Опубл. 16.10.2000.
52. Пат. N 30209 А Україна, МКІ С 07 F 15/06, А 01 N 55/02. Спосіб застосування тетрадиметилсульфоксидгексаметилентетрамінбисдихлориду кобальту (II) для підвищення врожайності сільськогосподарських культур // В.В.Суховеев, С.П.Пономаренко, С.О.Приплавко, Г.О.Ковтун. - № 98010390; Заявл. 23.01.1998, Опубл. 15.11.2000.

53. Пат. № 29139 А Україна, МКІ С 07 F 15/06, А 01 N 55/02. Тетрадиметилсульфоксидгексаметилентетрамінібідихлорид металу для підвищення врожайності зернових, овочевих, баштанних та технічних культур / В.В.Суховерхов, С.П.Пономаренко, С.О.Приплавко, Г.О.Ковтун. - № 98010202; Заявл. 15.01.1998; Опубл. 16.10.2000.
54. В.В.Суховерхов, Е.В.Швидко, Г.Ф.Пустарнакова, Г.О.Ковтун. Влияние пространственного строения α-аминопериоксильных радикалов на их реакционную стойкость с бис-[(1,1-диоксотіолан-3-іл)-аміноацетатом] міді // Доп. НАН України. - 2000. - № 11. - С. 196-199.
55. Суховерхов В.В., С.О.Приплавко, Сенченко Г.Г. та ін. Вивчення рістрегулюючої дії металокомплексних сполук на основі уротропіну на ріст та розвиток зернових культур // Фізіологічно активні речовини. - Харків: УкрФА. - 2000. - № 1(29). - С. 76-78.
56. Суховерхов В.В., Москаленко О.В., Ковтун Г.О. та ін. Підвищення радіаційної стійкості пластичних мастил бис(сульфолан-2-іл-4-дитіофосфатами) металів // Каталіз и нефтехимия. - 2000. - № 4. - С. 78,79.
57. Суховерхов В.В., Москаленко О.В., Ковтун Г.О., Сенченко Г.Г. Антиокиснювальна ефективність бис(сульфолан-2-іл-4-дитіофосфатів) металів у базовому мастилі // Каталіз и нефтехимия. - 2000. - №4. - С. 80,81.
58. О.В.Швидко, С.А.Циганков, Г.О.Ковтун. Трибологічні властивості бис[(1,1-диоксотіолан-3-іл)-аміноацетатів] металів // Каталіз и нефтехимия. - 2000. - № 5-6. - С. 28-30.
59. В.В.Суховерхов, Г.О.Ковтун, О.В.Швидко, С.А.Циганков. Протизношувальні властивості бис[(1,1-диоксотіолан-3-іл)-аміноацетатів] металів // Доповіді НАН України. - 2000. - № 12. - С. 25-27.
60. Ковтун Г.А., Суховерхов В.В. Каталіз обрива цепей окисления алифатических аминов дендримерным комплексом кобальта // Каталіз и нефтехимия. - 2001. - № 7. - С. 21-23.
61. Суховерхов В.В., Ковтун Г.О., Приплавко С.О., Пустарнакова Г.Ф., Сенченко Г.Г. Каталіз обриву ланцюгів окиснення диметилсульфоксиду комплексами металів на основі гексаметилентетраміну // Укр. хім. журнал. - Т. 67. - № 8. - 2001. - С. 97-99.
62. Ковтун Г.О., Суховерхов В.В., Сенченко Г.Г. Дендримерні комплекси кобальту в каталізі обриву ланцюгів окиснення // Доповіді НАН України. - 2001. - № 11. - С. 124-128.
63. Суховерхов В.В., Сенченко Г.Г., Приплавко С.О., Ковтун Г.О., Пономаренко С.П. Дослідження рістрегулюючої дії металокомплексних сполук на основі уротропіну на баштанних культурах // Збірник наукових праць Уманського державного аграрного університету. - Умань. - 2003. - С. 61-65.
64. Ковтун Г.А., Циганков С.А., Москаленко О.В., Суховерхов В.В. Каталіз обрива цепей окисления органических соединений кластерами кобальта та $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ // Доповіді НАН України. - 2004. - №3. - С. 134-136.
65. Суховерхов В.В., Сенченко Г.Г., Приплавко С.О., Ковтун Г.О., Пономаренко С.П. Дослідження стимулювальної дії на сільськогосподарські культури металокомплексів на основі уротропіну та ДМСО // Біополімери і клітина. - Київ. - 2006. - Т.22, №1 - С. 68-74.
66. В.В.Суховерхов, Г.Г.Сенченко, С.О.Приплавко, Г.О.Ковтун, С.П.Пономаренко. Дослідження рістрегулюючої дії на овочеві культури металокомплексних сполук на основі уротропіну та ДМСО // Науковий вісник Ужгородського університету Серія Біологія. - Ужгород. - 2006. - Вип. 18. - С 86-89.
67. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. - М.: Наука, 1964. - 376 с.
68. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. - М.: Химия, 1984. - 232 с.
69. Сенченко Г.Г., Автореф. дис. ... канд. хім. наук, Київ, 1993. - 18 с.
70. Безменов А.Я., Безменова Т. Э., Матяш Л.П. и др., А.с. 232281 СССР, Опубл. 11.12.68. Бюл. №1, 1969.
71. Безменова Т.Э., Колотило М.В., Рыбакова М.В. и др., А.с. 430101 СССР, Опубл. 30.05.74. Бюл. №20.
72. Charton M. // J. Amer. Chem. Soc. - 1975. - V.97(6). - P. 1552.
73. Шостакова С.И., Кукаленко С.С., Андреева Н.И. и др., А.с. 782350 СССР, Опубл. 15.07.83, Бюл. №26.
74. Кукаленко С.С., Удовенко В.А., Шостакова С.И. и др., А.с. 1089948 СССР, Опубл. 30.07.86, Бюл. №28.
75. Гордон Ф., Форд Р. Спутник химика. - М.: Мир, 1976. - 541с.
76. Заславский Ю.С., Заславский А.Н. Механизм действия противоизносных присадок к маслам. - М.: Химия, 1978. - 224с.
77. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. - М.: Химия, 1985. - 312 с.

Поступило до редакції 29.06.2007 р.

В.Д. Дяченко, А.А. Юрченко, О.Ю. Рамазанова
Луганський національний педагогічний університет ім. Тараса Шевченка