

Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

Н. О. Діденко, А. П. Ранський

**ПРЯМИЙ СИНТЕЗ
КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК
КУПРУМУ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ
ТІОАМІДАМИ**

Монографія

Вінниця
ВНТУ
2021

Замовити цю книгу <https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog/book/623>

Видавництво Вінницького національного технічного університету

<https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog>

УДК 546.562.057-386

Д44

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № 7 від 24.12.2020 р.)

Рецензенти:

Г. М. Розанцев, доктор хімічних наук, професор

В. Г. Петрук, доктор технічних наук, професор

Діденко, Н. О.

Д44 Прямий синтез координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами : монографія / Н. О. Діденко, А. П. Ранський. – Вінниця : ВНТУ, 2021. – 112 с.

ISBN 978-966-641-832-9

В монографії розглянуто прямий синтез координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами у протонних та апротонних розчинниках, досліджено їхні фізико-хімічні та функціональні властивості. Встановлено вплив окисника, природи органічного розчинника, тіоамідного ліганду, умов синтезу та розроблено методики прямого синтезу координаційних сполук купруму(II) із арил- і гетарилтіоамідами. Синтезовані сполуки досліджені як потенційні добавки до індустріальних олив та регулятори росту сільськогосподарських рослин.

УДК 546.562.057-386

ISBN 978-966-641-832-9

© Н. Діденко, А. Ранський, 2021

Замовити цю книгу <https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog/book/623>

Видавництво Вінницького національного технічного університету

<https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog>

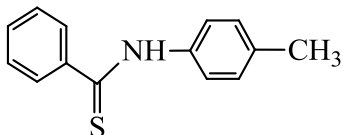
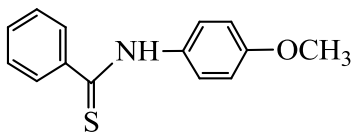
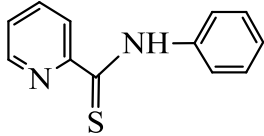
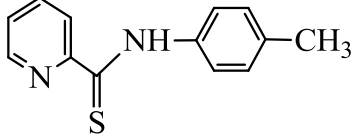
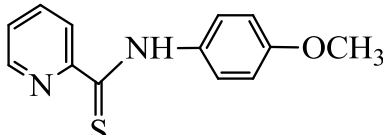
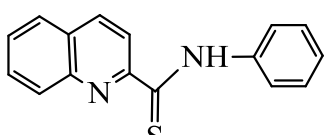
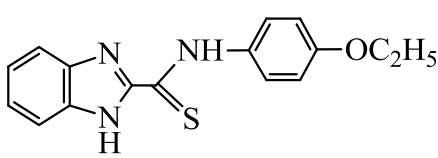
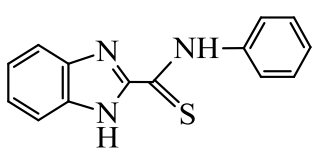
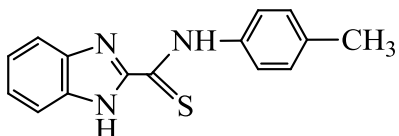
ЗМІСТ

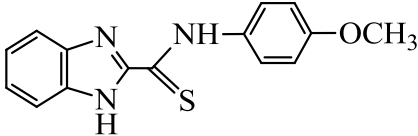
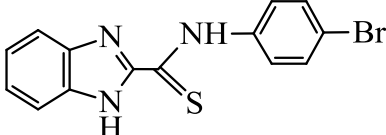
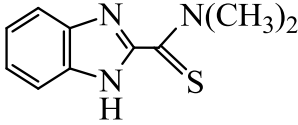
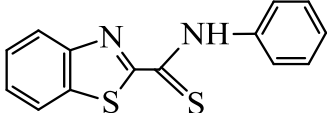
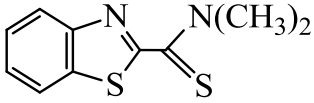
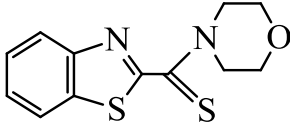
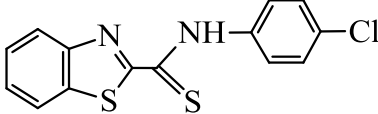
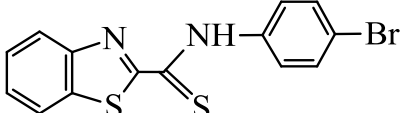
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП	8
1 ПРЯМИЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) З ОРГАНІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ ТА РОЗЧИННИКАМИ.....	10
1.1 Окиснення металеві міді системами, що містять О-, N-вмісні органічні ліганди.....	10
1.2 Окиснення металеві міді галогенами та галогеноводнями	13
1.3 Окиснення металеві міді системами, що містять хлорвмісні вуглеводні та апротонні розчинники	15
1.4 Органічні розчинники в реакціях прямого синтезу координаційних сполук купруму(II).....	19
1.5 Трибохімічний синтез координаційних сполук купруму(II) з органічними лігандами	27
1.6 Висновки.....	28
Література до розділу 1	28
2 СИНТЕЗ СПОЛУК І МЕТОДИ ЇХНЬОГО ДОСЛІДЖЕННЯ	34
2.1 Вихідні реагенти	34
2.2 Методи дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих сполук	34
2.3 Синтез заміщених тіоамідів.....	36
2.4 Методики синтезу координаційних сполук купруму(II) на основі заміщених тіоамідів	39
2.4.1 Прямий синтез координаційних сполук	39
2.4.2 Традиційний синтез координаційних сполук.....	42
2.5 Методики дослідження функціональних властивостей синтезованих сполук	43
2.5.1 Методика дослідження протизношувальних та антифрикційних властивостей в трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45».....	43
2.5.2 Методики дослідження рістрегулювальної активності синтезованих сполук	45
Література до розділу 2	45
3 СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ	47
3.1 Вплив природи окисника на утворення комплексів купруму(II) в системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio} - \text{Ox} - \text{Solv}$	47
3.1.1 Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^{9,10}) - \text{I}_2 \cdot \text{HI} - \text{CH}_3\text{OH}$...	47
3.1.2 Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio} (\text{HL}^{3-11}) - \text{HCl} - \text{ROH}$	52

3.1.3 Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^9) - \text{хлорвмісний}$ вуглеводень – Solv.....	62
3.1.4 Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^{12}) - \text{CCl}_4 - \text{ДМСО}$	67
3.2 Вплив природи органічного розчинника на утворення комплексів купруму(II) в системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^3) - \text{O}_2 - \text{Solv}$	72
3.3 Вплив природи тіоамідного ліганду на утворення комплексів купруму(II) в умовах прямого синтезу.....	79
3.4 Висновки.....	81
Література до розділу 3	84
4 ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ	89
4.1 Прямий синтез координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами в трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – сталь 45».....	89
4.1.1 Дослідження трибохімічної системи «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – сталь 45»	90
4.1.2 Дослідження трибохімічних систем «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – ДМФА – сталь 45» та «бронза БрАЖ 9-4 – хелат $\text{Cu}(\text{II})$ – олива І-20А – ДМФА – сталь 45».....	93
4.2 Координаційні сполуки купруму(II) на основі заміщених тіоамідів як стимулятори росту рослин.....	96
4.3 Висновки.....	103
Література до розділу 4	104
ВИСНОВКИ	111

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

Thio	тіоаміди різного заміщення
Ox	окисник
Solv	органічний розчинник
XB	хлорвмісний вуглеводень
ДМФА	диметилформамід
ДМСО	диметилсульфоксид
АН	ацетонітрил
ДМГН	диметилгліоксим
ТХМ	тетрахлорметан
Py	піридин
PyO	піридин-N-оксид
НОAc	оцтова кислота
ІОК-3	індоліл-3-оцтова кислота
КПЗ	комплекс з перенесенням заряду
β -ДАЕТ	β -донорно-акцепторна електронотранспортна система
DN_{SbCl_5}	донорне число, кДж/моль
ВП	вибіркове перенесення
КРП	контактний рівноважний потенціал
$T_{пл}$ (з розкл.)	температура плавлення (з розкладанням)
pK_a	показник константи кислотності
I_g	зношення
$f_{тр}$	коефіцієнт тертя
ІЧ-спектроскопія	інфрачервона спектроскопія
ЯМР	ядерний магнітний резонанс
РСА	рентгеноструктурний аналіз

Умовні скорочення	Структурна формула	Хімічна назва
HL ¹		N-p-толілтіобензамід
HL ²		N-p-анізілтіобензамід
HL ³		N-фенілпіридин-2-карботіоамід
HL ⁴		N-p-толілпіридин-2-карботіоамід
HL ⁵		N-p-анізілпіридин-2-карботіоамід
HL ⁶		N-фенілхінолін-2-карботіоамід
HL ⁷		N-p-фенетиділ-бензімідазол-2-карботіоамід
HL ⁸		N-фенілбензімідазол-2-карботіоамід
HL ⁹		N-p-толілбензімідазол-2-карботіоамід

HL ¹⁰		N-р-аназілбензімідазол-2-карботіоамід
HL ¹¹		N-р-бром-фенілбензімідазол-2-карботіоамід
HL ¹²		N,N-диметил-бензімідазол-2-карботіоамід
HL ¹³		N-фенілбензтіазол-2-карботіоамід
HL ¹⁴		N,N-диметилбензтіазол-2-карботіоамід
HL ¹⁵		морфолідбензтіазол-2-тіокарбової кислоти
HL ¹⁶		N-р-хлорфенілбензтіазол-2-карботіоамід
HL ¹⁷		N-р-бром-фенілбензтіазол-2-карботіоамід

ВСТУП

Ароматичні та гетероциклічні тіоаміди є бідентатними N-, S-вмісними органічними лігандами, що легко вступають в реакцію комплексоутворення із значною кількістю 3d-металів. Цей факт визначає можливість отримання великої кількості різноманітних за своїм складом і будовою координаційних сполук із заздалегідь зазначеними каталітичними, біологічними, триботехнічними та іншими властивостями. До останнього часу зазначені координаційні сполуки отримували лише на безальтернативній основі з використанням традиційного методу синтезу взаємодією тіоамідів різної будови та солей металів в органічних або водно-органічних розчинах. Однак, за останні 40–50 років були розроблені перспективні, принципово нові методи, одним із яких є прямий метод синтезу координаційних сполук. За численними публікаціями метод прямого синтезу координаційних сполук з металевих порошків або їхніх оксидів має низку переваг, порівняно з традиційними: одностадійність, безвідходність та можливість одержання координаційних сполук, що не утворюються за звичайних умов традиційного синтезу. Згідно з цими посиланнями прямий синтез є перспективним, альтернативним традиційному методу синтезу координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами. Між тим, використання тіоамідів при отриманні координаційних сполук купруму(II) методом прямого синтезу окреслило низку недосліджених задач стосовно використання окисників різної природи, самих тіоамідів, протонних і апротонних розчинників, а також дослідження оптимальних умов проведення реакцій, що забезпечують максимальний вихід кінцевих координаційних сполук.

Таким чином, прямий синтез і дослідження властивостей координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами в органічних розчинниках різної природи розширює синтетичні можливості отримання координаційних сполук цього класу та є актуальними як в теоретичному, так і практичному відношенні. В зв'язку з цим у запропонованій роботі розроблені методики прямого синтезу координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами, методами елементного аналізу, атомно-абсорбційної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, зустрічного/традиційного синтезу та рентгеноструктурного аналізу встанов-

лено склад і будову отриманих координаційних сполук, а також досліджено їхні фізико-хімічні та функціональні властивості.

Перший розділ роботи містить узагальнені і систематизовані дані щодо прямого синтезу координаційних сполук різних металів, зокрема і міді, з O-, N-вмісними органічними лігандами в протонних та апротонних розчинниках. Відмічено, що прямий синтез координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами можна розглядати як новий, перспективний, альтернативний традиційному метод синтезу координаційних сполук цього класу.

В другому розділі наведені методики синтезу тіоамідних лігандів та координаційних сполук купруму(II) на їхній основі методами прямого та традиційного синтезу, методики дослідження складу та будови синтезованих сполук, методики дослідження трибохімічної системи «бронза – сталь», рістрегулювальної активності синтезованих сполук.

Третій розділ містить результати досліджень впливу окисника, природи заміщених тіоамідів, органічних розчинників на склад, будову та вихід координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами в умовах прямого синтезу.

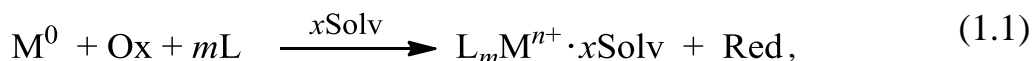
У четвертому розділі наведені результати досліджень функціональних властивостей координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами як додатків до індустриальних олив та як стимуляторів росту деяких сільськогосподарських рослин.

Монографія призначена для студентів, аспірантів, наукових та інженерно-технічних співробітників, що займаються синтезом координаційних сполук 3d-металів, а також дослідженнями потенційних додатків до індустриальних олив та регуляторів росту сільськогосподарських рослин.

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

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

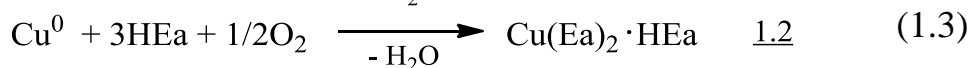
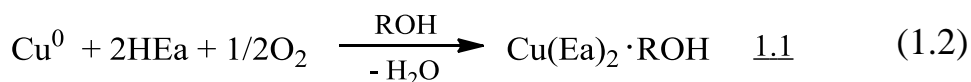
Синтез координаційних сполук 3d-металів в рідкій фазі можна подати такою загальною схемою:



де M^0 – 3d-метал; O_x – окисник; Red – відновлена форма окисника; L – органічний ліганд; Solv – органічний розчинник.

Реакція (1.1) проходить, як правило, в апротонних розчинниках – диметилсульфоксиді (ДМСО), диметилформаміді (ДМФА), диметилацетаміді, гексаметилфосфортриаміді, ацетонітрилі (АН) та галогеноводнях (CCl_4 , $CHCl_3$, C_4H_9Br , $CHBr_3$, CH_3I). Визначальною особливістю наведених розчинників є їхня здатність утворювати молекулярні комплекси або асоціати, які виступають містковими лігандними структурами для перенесення електрона з металеві поверхні до явного (O_2 повітря, I_2 , Cl_2 , HCl , HI) або потенційного окисника [1, 2]. Серед значної кількості досліджених О-, N-вмісних органічних лігандів, що були використані в реакціях прямого синтезу різних координаційних сполук, необхідно відмітити моноетаноламін (HEa) та його похідні [3, 4], етилендіамін та його похідні [4], піридин (Py) [5], амінокислоти [6], основи Шиффа [7] та інші сполуки.

Так, окиснення металеві міді в спиртово-моноетаноламінному розчині приводить до утворення сольватованих октаедричних комплексів 1.1 та 1.2 [4]:



ROH: CH_3OH , C_2H_5OH

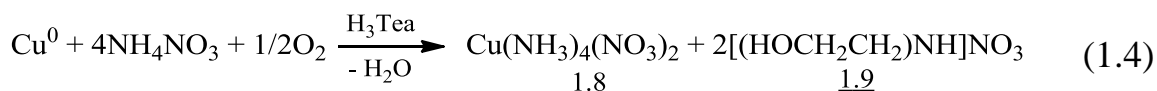
Дослідження інших окислювальних систем, до складу яких входили моноетаноламін (HEa), диетаноламін (H_2Dea), триетаноламін (H_3Tea), 2-метиламіноетанол (HMe_2Ea) а також склад кінцевих координаційних сполук купруму(II) наведено в табл. 1.1. Реакції окиснення металеві міді киснем повітря в присутності О-, N-вмісних органі-

чних лігандів (див. табл. 1.1) проходять з утворенням змішанолігандних комплексів 1.3–1.7 з обов'язковою участю неорганічного аніону (X^-), депротонованого ліганду (Ea^- , Me_2Ea^- , $HDea^-$, H_2Tea^-) та інколи – молекулярного амоніаку (1.6, 1.7).

Таблиця 1.1 – Склад координаційних сполук купруму(II) з похідними етаноламіну, отриманих методом прямого синтезу [4]

Вихідна система	Координаційна сполука
$Cu^0 - NH_4X - HEa$; $X^- = Cl, Br, I, NO_3, AcO, SCN$	$Cu(Ea)X(HEa)_n$, ($n = 1, 2$), <u>1.3</u>
$Cu^0 - NH_4X - HMe_2Ea - H_2O$; $X^- = Cl, Br, SCN$	$Cu(Me_2Ea)X$, <u>1.4</u>
$Cu^0 - NH_4X - HMe_2Ea - H_2O$; $X^- = NO_3, AcO$	$Cu(HMe_2Ea)X_2$, <u>1.5</u>
$Cu^0 - NH_4X - H_2Dea - H_2O$; $X^- = Cl, Br, I, NO_3$	$Cu(HDea)X(NH_3) \cdot H_2O$, <u>1.6</u>
$Cu^0 - NH_4X - H_3Tea - Solv$; $X^- = Cl, Br$; $Solv = CH_3OH, ДМФА$	$Cu(H_2Tea)X(NH_3)$, <u>1.7</u>

У випадку неможливості протонування, як стверджують автори, триетаноламін (H_3Tea) нейтралізує нітратну кислоту, що утворюється при комплексоутворенні за схемою:

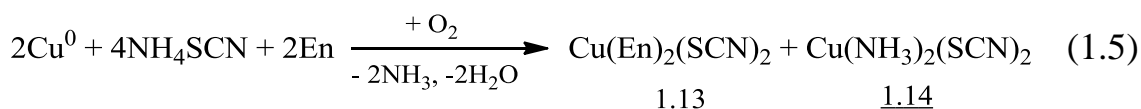


Основні типи координаційних сполук купруму(II) з етилендіаміном $Cu(En)_nX$, $Cu(En)_2X_2 \cdot mSolv$ [8], $Cu(En)_3(SCN)_2 \cdot NaSCN$ [9], що були отримані окисненням металеві міді киснем повітря в неводних розчинах, наведено в табл. 1.2.

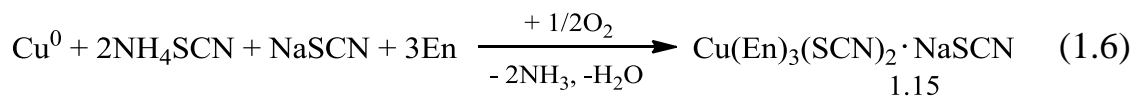
Таблиця 1.2 – Склад координаційних сполук купруму(II) з етилендіаміном, отриманих методом прямого синтезу [8, 9]

Вихідна система	Координаційна сполука
$Cu^0 - NH_4X - En - Solv$ $X^- = Cl, Br, I, NO_3, AcO, SCN$ $Solv = CH_3OH, AN, ДМФА, ДМСО$	$Cu(En)_nX_2$, $n = 1, 2, 3$ <u>1.10</u>
$Cu^0 - NH_4X - En - Solv$ $X^- = Cl, I$; $Solv = CH_3OH, ДМФА, ДМСО$	$Cu(En)_2X_2 \cdot mSolv$, $m = 0,33, 1,0$ <u>1.11</u>
$Cu^0 - 2NH_4SCN - NaSCN - 3En - Solv$ $Solv = CH_3OH, AN$	$Cu(En)_3(SCN)_2 \cdot NaSCN$ <u>1.12</u>

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

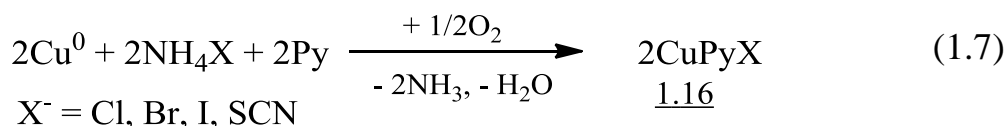


Якщо в реакційній масі є надлишок суміші солей тїоціанатів натрію та амонію, утворюються комплекси 1.15:

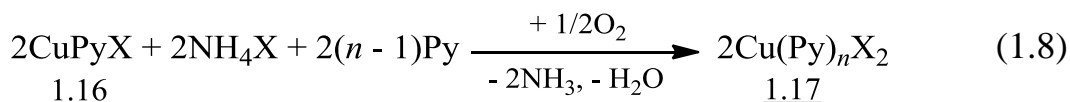


Такі ж подвійні солі 1.15 утворюються і при заміні тїоціанату амонію на тїоціанат натрію. Реакцію проводили в метиловому спирті.

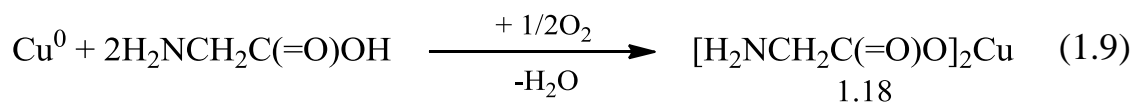
В роботі [5] досліджена реакція окиснення металевої міді киснем повітря в піридиновому розчині солей амонію за схемою:



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

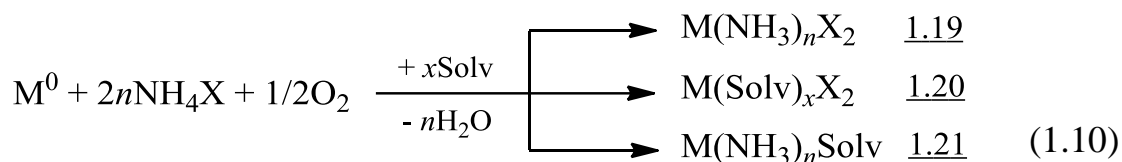


В роботах [6, 10] описано ефективне комплексоутворення купруму з гліцином в апротонних розчинниках (ДМФА, ДМСО, АН) та суттєвий вплив на цей процес рН середовища. Крім цього відмічається, що активні молекули розчинника (S) та окисника (A) утворюють молекулярні комплекси $[\text{S}^{\delta+} \cdot \text{A}^{\delta-}]$, в яких частковий позитивний заряд локалізований на розчиннику, що підвищує його здатність зв'язувати електрони. При взаємодії з поверхнею металевої міді молекули розчинника акцептують електрони купруму і передають їх окиснику: $\text{Cu} \cdot [\text{S}^{\delta+} \cdot \text{A}^{\delta-}] \rightarrow \text{Cu}^+ \cdot [\text{S} \cdot \text{A}^-]$. Розпадання останніх приводить до утворення катіонів Cu^+ та інших продуктів реакції. Реакція взаємодії амінокислоти з металевією міддю подано схемою [6, 10] та протікає за кімнатної температури протягом 4 год з виходом 68–92 % сполуки 1.18:



Розглянуті методи синтезу, що наведені на схемах (1.4)–(1.8), відносяться до «аміачного» синтезу координаційних сполук, які можуть

кардинально різнитись за своїм складом та будовою. Очевидно, що унікальність використання солей амонію полягає в тому, що вони в присутності кисню повітря, як окисника, виступають не лише як джерела активних лігандів реакції комплексоутворення (NH_3 , X^-), а і як генератори катіонів гідрогену ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$) для зв'язування аніона кисню за загальною схемою



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

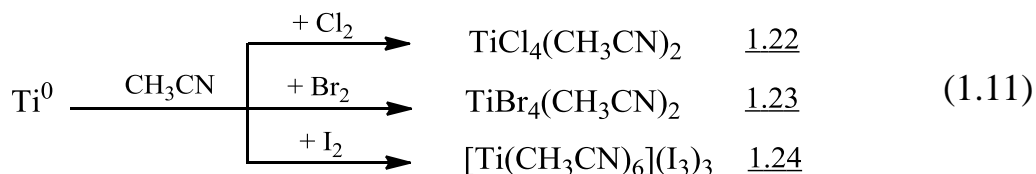
$\text{Solv} = \text{ROH}, \text{ДМФА}, \text{ДМСО}, \text{АН}$

В цьому контексті необхідно відмітити вагомий вклад в розвиток прямого синтезу координаційних сполук (схема (1.10)) групи вчених Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, які і зараз плідно працюють за цим науковим напрямком під керівництвом проф. В. М. Кокозея.

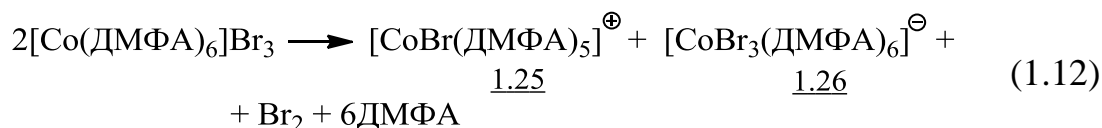
Склад та будова координаційних сполук, отриманих методом прямого синтезу, визначається природою металу, органічного O-, N-вмісного ліганду, розчинника та співвідношення цих реагентів у реакційній масі. Однак, нами не знайдено використання ароматичних та гетероциклічних тіоамідів при отриманні координаційних сполук купруму(II) в умовах прямого синтезу.

1.2 Окиснення металеві міді галогенами та галогеноводнями

Як одні із перших окисників металів Co, Ni, Fe, Mn, V, Cr, Ti в умовах прямого синтезу були використані галогени Cl_2 , Br_2 , I_2 в середовищі електронодонорних розчинників (АН, ДМФА, ДМСО) [11]. Останні, як правило, були активними лігандами та входили до складу комплексних сполук, які при цьому утворювались. Так, при розчиненні металевого Ti були використані всі перелічені вище галогени в середовищі ацетонітрилу [11]:

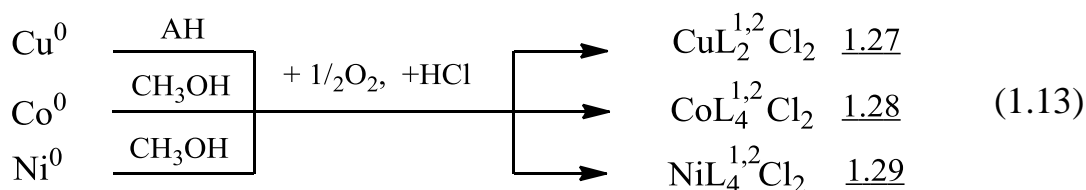


Проте, недоліком таких окисних систем було те, що комплекси, які при цьому утворювалися, були термодинамічно не стійкими. Виняток складали координаційні сполуки кобальту і ванадію в розчині ДМФА: останній при окисненні утворював стійкі сполуки катіонного типу $[\text{VO}(\text{ДМФА})_5]^{2+}$, а комплекси кобальту диспропорціонували за схемою [11]:



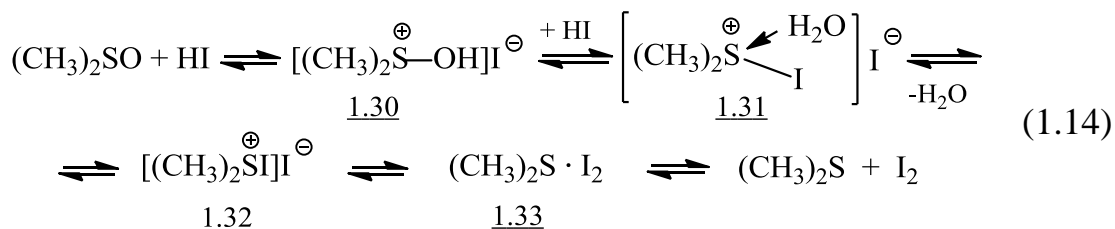
При взаємодії металевого кобальту, диметилгліоксиму (ДМГН), ацетону і галогену (I_2) протягом 4 годин і температурі 40°C утворюється комплекс $\text{H}[\text{CoI}_2(\text{ДМГ})_3]$ [12]. Відмічається, що кисень повітря суттєво прискорює розчинення металевого кобальту та утворення комплексу. Крім того, в низці робіт [13, 14] знайдене практичне використання дослідженого процесу окиснення металічних цирконію, молібдену і вольфраму хлором в органічних розчинниках (ДМФА), які забезпечували високу концентрацію хлору в реакційній масі та ефективно вилучення перелічених металів із вторинної металургійної сировини. Тобто, уже перші роботи показали, що галогени можуть бути ефективними окисниками металів в умовах прямого синтезу координаційних сполук. При цьому необхідно відмітити і недоліки їхнього використання та складності в роботі (особливо з газоподібним Cl_2), їхня токсичність та агресивність середовища. Вочевидь, з метою усунення відзначених недоліків, було досліджено окиснення металів Cu , Co , Ni , Ag , Au системами, до яких окрім галогеноводнів (HCl , HBr , HI) додатково, як правило, входили такі органічні розчинники як ацетонітрил, метанол, ДМСО: $\text{Cu}^0 - \text{HCl} - \text{АН}$, $\text{Co}^0 - \text{HCl} - \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{Ni}^0 - \text{HCl} - \text{CH}_3\text{OH}$ [15]; $\text{Ag}^0 - \text{HBr} - \text{ДМСО}$ [15–17]; $\text{Au}^0 - \text{ДМСО} - \text{RX}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Bu}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [18].

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

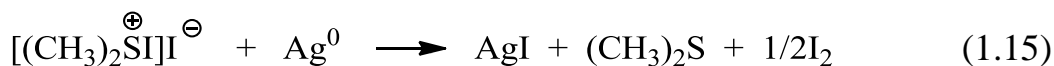


Вихід сполук 1.27–1.29 склав 70–88 % мас.

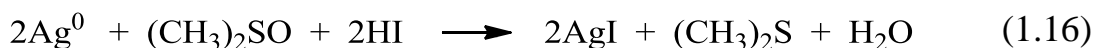
У роботі [15] окиснення металевого срібла в донорно-акцепторній системі ДМСО – НХ (X = Br, I) приводить до утворення галогенідів срібла AgX та триметилсульфонієвих солей $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{Ag}_2\text{X}_3$ та $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{AgBr}_2$. Утворення галогенідів аргентуму автори пояснюють тим, що ДМСО взаємодіє з НІ за схемою [20]:



Реакція, очевидно, протікає через утворення нестійких сульфонієвих сполук 1.30–1.32 і закінчується розпаданням молекулярного комплексу 1.33 до $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ та I_2 . Формальним окисником при цьому виступає ДМСО, а відновником – НІ. При введенні срібла в систему ДМСО – НІ відновником виступає метал:



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

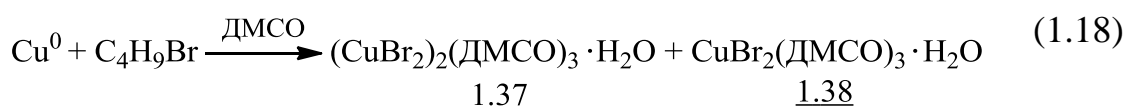
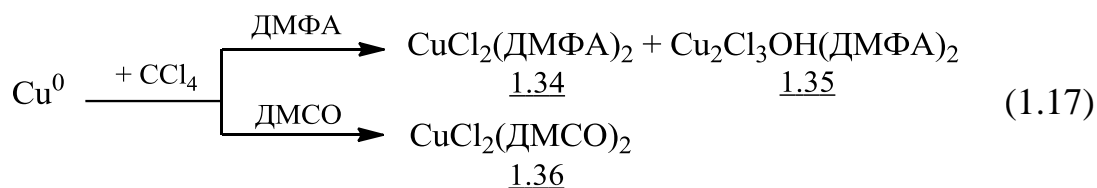


1.3 Окиснення металеві міді системами, що містять хлорвмісні вуглеводні та апротонні розчинники

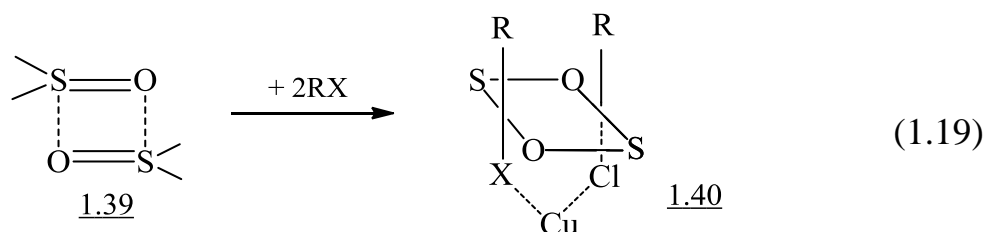
Раніше М. Л. Хідекелем з співробітниками детально досліджено окиснення металів галогеновуглеводнями в середовищі полярних апротонних розчинників: M^0 (Cu, Co, Ni, Fe) – RX (CCl_4 , CHCl_3 , CHBr_3 , CHI_3 , 1,2-дихлоретан, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$) – Solv (ДМФА, ДМСО, АН, диметилацетамід) з використанням органічних лігандів різної природи: амінів (н-бутиламіну, піридину), полідентатних нітрогенвмісних гетероциклічних систем (аденіну, 1,2,4-триазолу, бензтриазолу), ацетилацетону, диметилгіоксиму, α, α' -дипіридилу [21–25]. При цьому деякі органічні речовини з високою донорною активністю, що характеризується донорним числом (DN_{SbCl_5}) – ДМФА, ДМСО, АН, Ру, використовувались як органічні розчинники, так і як ліганди комплексоутворення [21, 22]. Був встановлений хімізм процесу окиснення металів та утворення координаційних

сполук, наприклад, загальної формули MX_2L_n , $n \leq 6$, в яких метал мав ступінь окиснення +2 в залежності від природи металу, органічного ліганду, апротонного розчинника та умов проведення реакції.

Так, в роботі [26] досліджено взаємодію міді, кобальту і нікелю з апротонними розчинниками (ДМФА, ДМСО, АН) та галогенвмісними вуглеводнями (CCl_4 , $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, CH_3I), а також молекулярним бромом. Порошкова мідь взаємодіє з тетрахлоретаном (ТХМ) та бутилбромідом в середовищі апротонних розчинників ДМФА і ДМСО за схемами:



Встановлено, що якщо молекула галогенвмісного вуглеводню містить два або більше атоми галогену, то окиснення купруму проходить як в середовищі ДМСО, так і в середовищі ДМФА; при наявності одного атома галогену – лише в середовищі ДМСО. Таку підвищену реакційну здатність апротонного розчинника ДМСО автори пояснюють здатністю останнього утворювати між собою асоціати 1.39 та бути матрицею для β -донорно-акцепторних електротранспортних систем (β -ДАЕТ) 1.40:



В β -ДАЕТ системі здійснюється взаємодія σ -зв'язку $\text{R}-\text{X}$ з π -зв'язком $\text{S}=\text{O}$, що полегшує перенесення електронів з металу на β -ДАЕТ систему та синхронне утворення зв'язку $\text{X}-\text{Cu}-\text{X}$.

Будову сполук 1.34–1.38 досліджували ІЧ-спектроскопією, а сполуки 1.36 – методом рентгеноструктурного аналізу (РСА). В роботі [26] досліджено взаємодію Cu , Co , Ni з органічними системами, до складу яких входили тетрахлорметан, хелатоутворюючі ліганди (α, α' -дипіридил: α, α' -dipy; диметилгліоксим: ДМГН; ацетилацетон:

асасН; 1,5-циклооктадієн: ЦОД) та органічні розчинники: ацетон, етанол, ДМФА і ДМСО. Досліджені системи прямого синтезу координаційних сполук купруму(I, II), умови синтезу та склади комплексів 1.41–1.47, що утворюються, наведені в табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Досліджені системи, умови синтезу та склади координаційних сполук купруму(II) [26]

Вихідна система	Умови реакції		Координаційна сполука	
	t, °C	τ, год/хв	формула	колір
Cu ⁰ – α,α'-dipy – CCl ₄ – ДМСО	50	–/4	Cu(α,α'-dipy)Cl ₂ , <u>1.41</u>	зелений
Cu ⁰ – ДМГН – CCl ₄ – ДМФА	40	–/30	CuCl ₂ (ДМГН)ДМФА <u>1.42</u>	зелений
Cu ⁰ – ДМГН – CCl ₄ – ДМСО – ацетон	50	–/40	[CuCl ₂ (ДМГН) ₂] ₂ ДМСО <u>1.43</u>	зелений
Cu ⁰ – ДМГН – CCl ₄ – C ₂ H ₅ ОН	50	3/–	CuCl ₂ (ДМГН) <u>1.44</u>	зелений
Cu ⁰ – ДМГН – CH ₃ ОН	40	5/–	Cu(ДМГ) ₂ <u>1.45</u>	темно-фіолетовий
Cu ⁰ – α,α'-dipy – асасН	50	5/–	Cu(асас) ₂ <u>1.46</u>	синій
Cu ⁰ – ЦОД – CCl ₄ – ДМФА	40	1/–	[Cu(ЦОД)Cl] ₂ <u>1.47</u>	безбарвний

Автори роботи [26] стверджують, що введення в досліджені системи хелатоутворюючих лігандів суттєво підвищує швидкість окиснення металів та утворення кінцевих координаційних сполук купруму(II) 1.41–1.46, тоді як введення до реакційної маси 1.5-циклооктадієну стабілізує реакцію на стадії одноелектронного окиснення купруму (Cu⁰ – e → Cu⁺) та утворення комплексу 1.47. Склад та будову координаційних сполук 1.41–1.47 досліджували елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією. При цьому не зрозуміло, чому автори не наводять ні температури плавлення, ні вихід отриманих координаційних сполук.

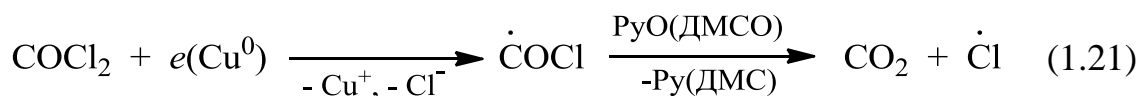
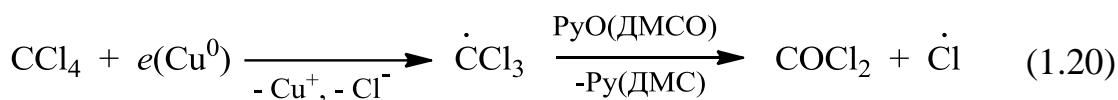
В роботі [24] була досліджена система піридин-N-оксид (PyO) – RX (RX = CCl₄, CHCl₃, CHBr₃, CH₃I), отримані методом прямого синтезу відповідні координаційні сполуки купруму(II) 1.48–1.53 та проаналізовані продукти перетворення побічних сполук. Умови синтезу та склад отриманих сполук досліджених систем наведено в табл. 1.4.

Склад та будову координаційних сполук купруму(II) досліджували елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією.

Таблиця 1.4 – Досліджені системи, умови синтезу та склади координаційних сполук купруму(II) [24]

Вихідна система	Умови реакції		Координаційна сполука	
	$t, ^\circ\text{C}$	τ , год/хв	формула	колір
$\text{Cu}^0 - \text{PyO} - \text{CCl}_4$	20	2/-	$\text{Cu}(\text{PyO})_2\text{Cl}_2$, <u>1.48</u>	жовтий
$\text{Cu}^0 - \text{PyO} - \text{CCl}_4$	20	2/-	CuPy_2Cl_2 , <u>1.49</u>	блакитний
$\text{Cu}^0 - \text{PyO} - \text{CHBr}_3$	60	-/15	$\text{Cu}(\text{PyO})_2\text{Br}_2$, <u>1.50</u>	червоно-коричневий
$\text{Cu}^0 - \text{PyO} - \text{CHBr}_3$	60	-/15	CuPy_2Br_2 , <u>1.51</u>	зелений
$\text{Cu}^0 - \text{PyO} - \text{CHBr}_3$	60	1/-	$\text{Cu}(\text{PyO})_4\text{Br}_2$, <u>1.52</u>	світло-зелений
$\text{Cu}^0 - \text{PyO} - 1,2$ -диброметан	30	3/-	$\text{Cu}_4\text{OBr}_6(\text{Py})_4$, <u>1.53</u>	темно-коричневий

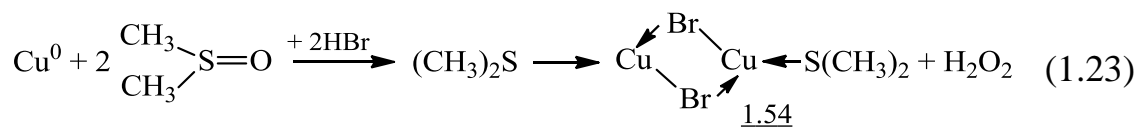
Такі комплексні дослідження дають можливість більш адекватно встановити реальну картину складних перетворень у означених вище системах. Так, при детальному дослідженні системи піридин-N-оксид – CCl_4 було встановлено, що в присутності купруму проходить деоксигенація піридин-N-оксиду до піридину з наступним утворенням сполук 1.49, 1.51, 1.53. Тоді як у відсутності металу така система $\text{PyO} - \text{CCl}_4$ не взаємодіє навіть при нагріванні до 75°C . При дослідженні наведених систем (див. табл. 1.4) окрім координаційних сполук 1.48–1.53 були виділені інші сполуки перетворень – CO , CO_2 , C_2Cl_6 . Сама реакція одноелектронного окиснення купруму проходить в дві стадії: $\text{Cu}^0 - e \rightarrow \text{Cu}^+$ (I стадія); $\text{Cu}^+ - e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (II стадія) з можливим утворенням радикалу $\text{CCl}_3\cdot$. Останній, димеризуючись, утворює стабільний гексахлоретан ($\text{CCl}_3\cdot + \cdot\text{CCl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$). Таким чином, в роботі фактично констатується, що реакція має йон-радикальний характер. А сам факт наявності в реакційній масі радикалів підтверджується відсутністю сигналу в спектрі ЕПР введеного в реакційну масу стабільного радикалу 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиду, який, на думку авторів, взаємодіє з радикалами CCl_3 , що утворюються в процесі реакції. Утворення оксидів CO і CO_2 пояснюється розкладанням фосгену за схемами:



Таким чином, наведені перетворення вказують на складний характер хімічної взаємодії реагентів при проведенні прямого синтезу координаційних сполук купруму(II), що початково проходять на мідній поверхні.

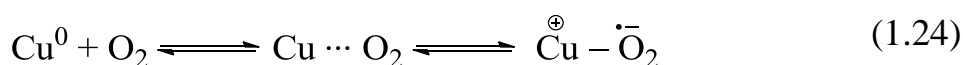
1.4 Органічні розчинники в реакціях прямого синтезу координаційних сполук купруму(II)

Наведені в підрозділах 1.1–1.3 реакції прямого синтезу координаційних сполук купруму(II) вказують на визначальну роль органічних розчинників не лише на склад і будову комплексів, а і на принципову можливість проходження самої реакції комплексоутворення. Розглянуті в подальшому органічні розчинники поділені на дві групи: протонні та апротонні, а їхня хімічна активність визначалась в першу чергу донорним числом (DN_{SbCl_5} , кДж/моль), яке відповідає кількості теплоти, що виділяється при змішуванні моля розчинника з молем SbCl_5 . При цьому необхідно підкреслити, що при отриманні координаційних сполук методом прямого синтезу розчинники є безпосередніми учасниками хімічної взаємодії. Так, в роботі [27] синтез координаційних сполук 1.54 проходить за схемою:

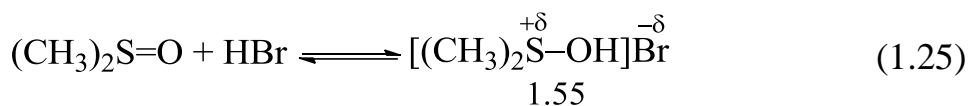


а механізм утворення комплексу 1.54 автори наводять рядом таких стадій:

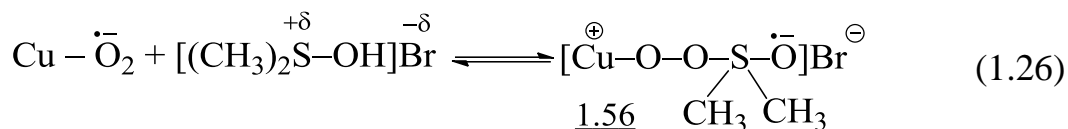
– адсорбція O_2 на поверхні міді з перенесенням електрону



– утворення комплексу з перенесенням заряду (КПЗ) в розчині



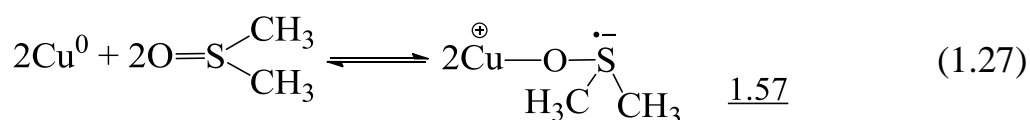
– координація КПЗ 1.55 на активованій O_2 поверхні міді і перенесення електрону з кисню на КПЗ



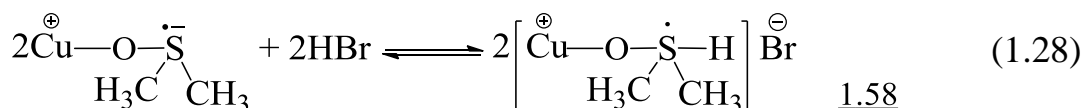
Нажаль, автори не наводять для КПЗ 1.56 його розпадання на останній стадії та утворення кінцевого комплексу 1.54.

Зрозуміло, що КПЗ 1.55 утворюються в розчині, але останні численні дослідження вказують на те, що дипольярні апротонні розчинники можуть утворювати також КПЗ на самій поверхні металу. У цьому випадку альтернативну схему утворення комплексу 1.54 можна подати таким чином:

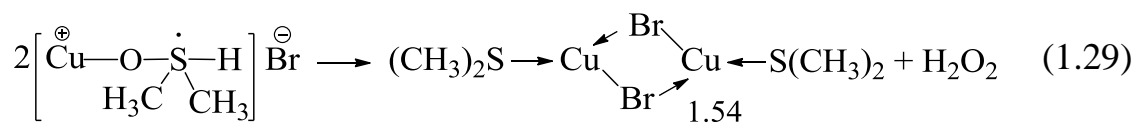
– адсорбція ДМСО на поверхні міді та перенесення електрону



– утворення КПЗ на мідній поверхні

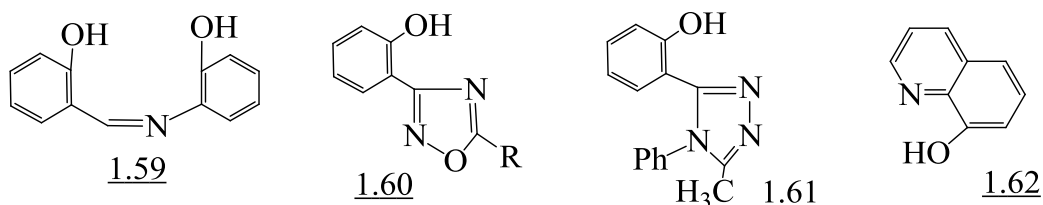


– розпадання КПЗ 1.58 та утворення кінцевого комплексу 1.54

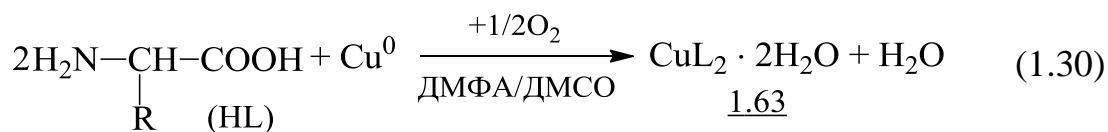


Просумувавши рівняння (1.27)–(1.29) отримуємо збалансоване за стехіометричним співвідношенням загальне рівняння (1.23). Необхідно зазначити, що формальним окисником в реакції (1.23) виступає атом сульфуру ДМСО ($\text{S}^0 + 2 \times 2e \rightarrow 2\text{S}^{2-}$), відновником – атоми купруму ($2\text{Cu}^0 - 2e \rightarrow 2\text{Cu}^+$) та кисню ($2\text{O}^{2-} - 2e \rightarrow 2\text{O}^-$); перенесення електронів проходить в рамках КПЗ на поверхні металу, а утворений комплекс 1.54 більше всього має димерну структуру. Подібна поведінка ДМСО та внутрішньосферне перенесення електронів в складі комплексних сполук меркурію були досліджені в роботі [28].

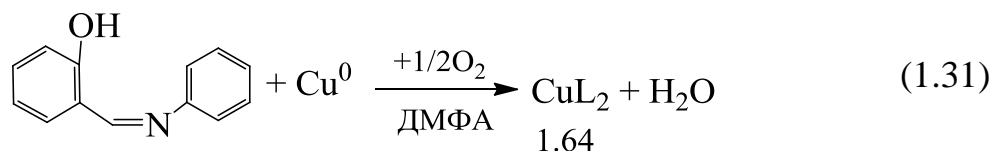
На наш погляд, найбільш прогнозованою системою щодо можливого складу координаційних сполук, що утворюються, є система $M^0 - HL - Solv - O_2$, в якій HL виступає хелатуючим лігандом, а розчинником можуть бути як протонні, так і апротонні органічні сполуки [1]. Так, саліцилальдоксим (HL) з Cu^0 , Co^0 утворюють біс-саліцилальдоксимати ML_2 зазначених металів [29]. Внутрішньокмплексні сполуки $Cu(II)$ та $Co(II)$ загальної формули ML_2 були отримані з використанням органічних сполук, що мали у своєму складі азометиновий зв'язок $-CH=N-$ та гідроксо-групу в α -положенні відносно нього [1, 7]:



Загальним для наведених однотипних лігандів 1.59–1.62 є те, що «ролі» хімічної взаємодії в дослідженій системі можна розподілити задалегідь: M^0 – відновник; O_2 – окисник; бідентатний хелатуючий ліганд HL при депротонуванні утворює комплекс ML_2 та H_2O , а сам розчинник використовується для розчинення вихідних сполук або продуктів реакції. Звісно, що в таких перетвореннях краще використовувати апротонні донорно-акцепторні розчинники (ДМСО, ДМФА, АН), що мають великі значення DN_{SbCl_5} . Так, при взаємодії металевої міді та амінокислот в середовищі ДМСО/ДМФА були прогнозовано отримані метал-хелати загальної формули $CuL_2 \cdot 2H_2O$ за схемою [6]:



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



В низці робіт [4, 30, 31] протонні розчинники використовувались при прямому синтезі координаційних сполук різних металів та виступали в ролі донорів протонів. Тому, окрім електродонорних власти-

пруму(II) із заміщеними тіоамідами. Цей факт послужив додатковим стимулом дослідження трибохімічної системи «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива I-20А – сталь 45» та створення мастильних композицій з високими протизношувальними і антифрикційними властивостями.

1.6 Висновки

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

1. З прямого синтезу координаційних сполук різних металів в хімічній літературі є значна кількість робіт, що свідчить про перспективність та актуальність цього нового напрямку синтетичної координаційної хімії.

2. В низці робіт встановлено, що введення органічних лігандів до складу досліджених систем $M^0 - O_x - Solv$ суттєво збільшує швидкість окиснення металу та вихід координаційних сполук, однак кількість таких органічних лігандів (аміноспирти, етилендіамін, амінокислоти, основи Шиффа), дуже обмежена і потребує подальшого розвитку та дослідження.

3. Нами не знайдено в хімічній та патентній літературі використання заміщених тіоамідів як лігандів в умовах прямого синтезу для отримання відповідних координаційних сполук.

Література до розділу 1

1. Гарновский А. Д. Прямой синтез координационных соединений из металлов в неводных средах / А. Д. Грановский, Ю. И. Рябухин, А. С. Кужаров // Координационная химия. – 1984. – Т. 10, № 8. – С. 1011–1033.

2. Лаврентьев И. П. Окислительное растворение переходных металлов в жидкой фазе / И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, Вып. 4. – С. 596–618.

3. Скопенко В. В. Взаимодействие меди и ее оксидов с моноэтаноламином в водных и спиртовых растворах / В. В. Скопенко, В. Н. Кокозей, Н. Д. Невесенко // Докл. АН УССР, Сер. Б. – 1980. – № 9. – С. 56–58.

4. Прямой синтез координационных соединений / [В. В. Скопенко, А. Д. Гарновский, В. Н. Кокозей и др.]. – К. : Вентури, 1997. – 172 с.

5. Кокозей В. Н. Взаимодействие металлической меди с солями аммония в пиридине / В. Н. Кокозей, Н. Д. Невесенко, В. В. Скопенко // Докл. АН УССР, Сер. Б. – 1987. – № 2. – С. 40–42.

6. Огородникова Н. П. Прямой синтез комплексов меди(II) с аминокислотами в неводных растворителях / Н. П. Огородникова, Н. Н. Старкова, Ю. И. Рябухин // Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, № 12. – С. 45–46.

7. Семенченко В. В. Особенности кинетики координационного взаимодействия d-металлов и их соединений с 2-оксо-1-бензилиден-анилином в апротонных и смешанных растворах : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Семенченко Владимир Владимирович. – Нальчик, 2009. – 129 с.

8. Васильева О. Ю. Прямой синтез этилендиаминовых комплексов меди(II) из медного порошка / О. Ю. Васильева, В. Н. Кокозей // Координационная химия. – 1991. – Т. 17, № 7. – С. 968–969.

9. Синтез, свойства и кристаллическая структура $Zn(En)_3(NCS)_2 \cdot KSCN$ / А. А. Дворкин, В. Н. Кокозей, С. Р. Петрусенко, А. В. Синкевич // Докл. АН УССР, Сер. Б. – 1989. – № 10. – С. 30–34.

10. Огородникова Н. П. Влияние кислотности среды на процесс окислительного растворения меди в водных растворах глицина / Н. П. Огородникова, Н. Н. Старкова, Ю. И. Рябухин // Вестник Астраханского гос. тех. ун-та. – 2009. – № 1 (48). – С. 110–114.

11. Hathaway В. J. Transition-metal halide–methyl cyanide complexes. Part III. Titanium, vanadium, and chromium / В. J. Hathaway, D. G. Holah // J. Chem. Soc. – 1965. – P. 537–541.

12. Курсков С. Н. Влияние лигандов на степень окисления металлов при прямом синтезе комплексов железа и кобальта / С. Н. Курсков // Координационная химия. – 1987. – Т. 13, вып. 8. – С. 1082–1084.

13. Бучихин Е. П. Переработка отходов металлического циркония с получением конструкционных материалов. Часть 1. Исследование растворения металлического циркония в системе «неводный органический растворитель – хлор» / Е. П. Бучихин, А. М. Чекмарев, А. Ю. Кузнецов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2003. – № 2. – С. 13–16.

14. Дробот Н. Ф. Извлечение ценных металлов из вторичного молибден- и вольфрам содержащего сырья хлорированием в среде диметилформамида / Н. Ф. Дробот, О. А. Носкова, В. А. Кренев // Химическая технология. – 2003. – № 9. – С. 20–24.

15. Ширшова Л. В. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Прямой синтез и строение комплексов серебра в системе NH_3 – ДМСО / Л. В. Ширшова, И. П. Лаврентьев, В. И. Пономарева // Координационная химия. – 1989. – Т. 15, № 8. – С. 1048–1053.

16. Ширшова Л. В. Окислительное растворение серебра в системе ДМСО – HBr / Л. В. Ширшова, И. П. Лаврентьев // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 11. – С. 2625–2627.

17. Ширшова Л. В. Растворение серебра в системе ДМСО – HBr / Л. В. Ширшова, И. П. Лаврентьев // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1992. – № 8. – С. 1929–1930.

18. Никифорова Г. А. Растворение металлического золота в системах ДМСО – RX . Концепция донорно-акцепторной электронодонорной системы / Г. А. Никифорова, И. П. Лаврентьев // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1992. – С. 498–505.

19. Прямой синтез, строение и свойства комплексных соединений меди(II), кобальта(II) и никеля(II) с монозамещенными тетразолами / М. М. Дегтярик, А. П. Мосалкова, О. А. Ивашкевич, П. Н. Гапоник // Весник БГУ, Сер. 2. – 2009. – № 2. – С. 6–11.

20. Ranky W. O. Dimethyl sulfoxide / W. O. Ranky, D. C. Nelson // Organic Sulfur Compounds : Vol. 1 / edd by : N. Knarasch. – N. Y. : Pergamon Press, 1961. – P. 170–182.

21. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Сообщение 2. Прямой синтез комплексов кобальта, никеля и меди с ацетонитрилом, диметилформамидом, диметилсульфоксидом и диметилацетамидом / [С. Н. Курсков, И. Н. Ивлева, И. П. Лаврентьев, О. С. Филипенко, М. Л. Хидекель] // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1976. – № 7. – С. 1442–1448.

22. Курсков С. Н. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Сообщение 4. Влияние природы металла, окисной пленки и компонентов среды / С. Н. Курсков, И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1979. – № 4. – С. 713–717.

23. Летучий Я. А. О природе соединений, окисляющих медь в системах амин – CCl_4 – O_2 / Я. А. Летучий, И. П. Лаврентьев,

М. Л. Хидекель // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1980. – № 6. – С. 1399–1402.

24. Летучий Я. А. Исследование окисления Fe, Co, Ni, Cu в системах L-галоидуглеводород, где L = пиридин-N-оксид, триметиламин-N-оксид, диметилсульфоксид, трифенилфосфиноксид / Я. А. Летучий, И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель // Координационная химия. – 1982. – Т. 8, вып. 11. – С. 1477–1484.

25. Нифонтова Г. А. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Состав и строение комплексов, полученных в системе $\text{Cu}^0 - \text{CCl}_4 - \text{Dmfa} - \text{L}$ / Г. А. Нифонтова, М. Г. Каплунов, И. П. Лаврентьев // Координационная химия. – 1989. – Т. 15, вып. 1. – С. 32–38.

26. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Сообщение 3. Прямой синтез хелатных комплексов металлов I A и VIII групп / [С. Н. Курсков, И. Н. Ивлева, И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель] // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1977. – № 8. – С. 1708–1711.

27. Дорофеенко Г. Н. / Г. Н. Дорофеенко, Ю. И. Рябухин // Журнал общей химии. – 1978. – Т. 48, № 7. – С. 1668–1672.

28. Ранский А. П. Внутрисферное превращение тиокарбонильной группы в карбонильную в комплексах ртути с тиоамидами / А. П. Ранский, Б. А. Бовыкин // Координационная химия. – 1994. – Т. 20, № 12. – С. 928–931.

29. Рябухин Ю. И. Нуклеофильные реакции карбонильных соединений / Ю. И. Рябухин, Л. Н. Фалеева, Т. В. Ковалева // Саратов : Изд. СГУ. – 1982. – 120 с.

30. Кокозей В. М. Взаємодія металічних порошоків та оксидів металів з розчинами солей амонію : автореферат дис. на здобуття наук. ступеня д-р хім. наук : 02.00.01 / Кокозей Володимир Миколайович. – Київ, 1994. – 40 с.

31. Нестеров Д. С. Прямий синтез, будова та властивості гетеротриметалічних комплексів з аміноспиртами на основі міді та кобальту : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.01 / Нестеров Дмитро Сергійович. – Київ, 2007. – 28 с.

32. Кокозей В. Н. Смешанные комплексы меди(II) с некоторыми аминами / В. Н. Кокозей, В. А. Павленко // Украинский хим. журнал. – 1978. – Т. 44, № 9. – С. 921–924.

33. Кинетические закономерности окисления меди четыреххлористым углеродом в диполярных апротонных растворителях /

[В. П. Сергеева, А. В. Кондин, В. Н. Алясов, Г. П. Шульпин, В. П. Масленников] // Журнал общей химии. – 1990. – Т. 60, вып. 10. – С. 1708–1711.

34. Кинетические закономерности окисления меди 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохиноном в апротонных диполярных растворителях / [А. В. Кондин, Н. В. Березина, В. К. Чаркасова, В. П. Масленников] // Журнал общей химии. – 1993. – Т. 63, вып. 10. – С. 2210–2015.

35. Окисление металлического магния бромистым этилом в диполярных апротонных растворителях / [А. В. Кондин, В. Н. Алясов, В. С. Забурдяев и др.] // Журнал общей химии. – 1990. – Т. 60, вып. 6. – С. 1219–1225.

36. Окисление металлического магния алкилгалогенидами в диполярных апротонных растворителях / А. В. Кондин, М. Ю. Смирнова, В. П. Масленников // Журнал общей химии. – 1994. – Т. 64, вып. 1. – С. 35–37.

37. Окисление магния в присутствии координирующих растворителей / [С. В. Масленников, Е. Н. Кириллов, Н. В. Березина и др.] // Журнал общей химии. – 1997. – Т. 67, вып. 5. – С. 714–718.

38. Новикова А. Н. Влияние природы растворителя на процесс дегалогенирования бензилгалогенидов никелем в присутствии кислорода / А. Н. Новикова, А. М. Егоров, С. А. Матюхова // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6. – С. 1–4.

39. Окисление металлического кадмия йодистым этилом в диполярных апротонных растворителях / [А. В. Кондин, В. Н. Алясов, А. А. Ульянов и др.] // Журнал общей химии. – 1991. – Т. 61, вып. 12. – С. 2700–2706.

40. Кужаров А. С. Образование координационных соединений на трущихся поверхностях металлов. I. Салицилальанилинаты двухвалентной меди / А. С. Кужаров, Г. П. Барчан, В. В. Чуваев // Журнал физ. химии. – 1977. – Т. 51, вып. 11. – С. 2949–2951.

41. Кужаров А. С. Реализация координационных соединений на трущихся поверхностях металлов. III. Новый механохимический способ получения комплексных соединений / А. С. Кужаров, А. Д. Гарновский, А. А. Кутьков // Журнал общей химии. – 1979. – Т. 49, № 4. – С. 861–864.

42. Кужаров Александр Сергеевич. Координационная трибохимия избирательного переноса : дис. ... докт. техн. наук : 05.02.04, 02.00.04 / Кужаров Александр Сергеевич. – Ростов-на-Дону, 1991. – 513 с.

43. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання / [А. П. Ранський, С. В. Бойченко, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко та ін.]. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 328 с.

44. Ранський Анатолій Петрович. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами : дис. ... докт. хім. наук : 02.00.01 / Ранський Анатолій Петрович. – Дніпропетровськ, 2003. – 327 с.

45. А. с. 1409643 СССР, МКИ4 С 10 М 141/08. Смазочная композиция / Б. А. Бовыкин, И. Г. Плошенко, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, А. Я. Штанько, С. П. Суховой, В. Д. Седлецкий. – заявл. 26.02.1986 ; опубл. 15.07.1988, Бюл. № 26.

46. А. с. 1471550 СССР, МКИ4 С 10 М 159/18. Смазочная композиция / И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, О. В. Коваленко, В. И. Коляда. – № 4149298 ; заявл. 24.10.1986.

47. А. с. 1547299 СССР, МКИ5 С 10 М 135/20. Смазочная композиция / И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, В. И. Коляда, А. А. Митрохин, В. И. Опаренко, О. В. Коваленко. – № 4465510/31–04 ; заявл. 26.07.1988.

48. А. с. 1642752 СССР, МКИ5 С 10 М 135/14. Смазочная композиция / И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, В. И. Коляда, С. М. Волков, С. Ю. Заседателев, В. В. Харитонов, П. Н. Узункоян, Э. Б. Иванкина, Н. Г. Кожаева. – № 4718936/04 ; заявл. 11.07.1989.

2.5.2 Методики дослідження рістрегулювальної активності синтезованих сполук

Рістрегулювальну активність синтезованих сполук встановлювали за схожістю насіння деяких сільськогосподарських рослин, збільшенням маси їхніх проростків, довжиною 2-го міжвузля та приростом сирієї вегетативної маси.

В лабораторних умовах проводили дослідження на насінні пшениці, кукурудзи, соняшника та салату сорту «Берлінський». Сухе насіння пшениці, кукурудзи та соняшника розкладали в чашки Петрі і заливали 6 мл розчину препарату в концентрації 1–10–100 мг/л. Контроль – 6 мл води без препарату. Потім чашки Петрі поміщали в термостат на чотири доби. Після закінчення цього терміну проводили зважування дослідного і контрольного зразків. В чашки Петрі на фільтрувальний папір, змочений 4 мл препарату, розкладали по 25 зернят салату сорту «Берлінський», по 4 чашки на варіант. Контроль – 4 мл води без препарату. Чашки поміщали в термостат при 70 °С. Через 2 доби підраховували кількість пророслих зернят в кожній чашці.

В тепличних умовах проводили дослідження в ємностях діаметром 25 см. Їх набивали ґрунтом і висаджували по 12 насінин квасолі. Через 3 доби після появи паростків квасоллю проріджували. В ємностях залишали по 5 однакових рослин. На дослідні і контрольний варіанти приходилось по 2 ємності з квасолею. Обробку проводили на десятій день після висівання насіння препаратами в дозі 4 мг/ємність (5 кг/га) і 0,025 мг/ємність (0,031 кг/га). Через два тижні після обробки препаратами проводили визначення маси сирієї вегетативної маси, що виросла після обробки, і довжини другого міжвузля.

Література до розділу 2

1. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / [А. Вайсбергер, Э. Проскуэр, Дж. Руддик, Э. Тупс]. – М. : Иностранная литература, 1958. – 518 с.
2. Свойства органических соединений. Справочник / [под. ред. Потехина А. А.]. – Л. : Химия, 1984. – 520 с.
3. Крестов Г. А. Термодинамика процессов в растворах / Г. А. Крестов. – Л. : Химия, 1984. – 272 с.
4. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. Выпуск I и II / Ю. К. Юрьев. – М. : Изд-во МГУ, 1964. – 418 с.
5. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. : Химия, 1970. – 360 с.

6. Хавезов И. Атомно-абсорбционная спектроскопия / И. Хавезов, Д. Цалев. – Л. : Химия, 1983. – 133 с.
7. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова. – М. : Химия, 1975. – 224 с.
8. Основы аналитической химии. Практическое руководство / [В. И. Фадеева, Т. Н. Шеховцова, В. М. Иванов и др.] – М. : Высш. шк., 2001. – 463 с.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1966. – 411 с.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1963. – 591 с.
11. Pretsch C. S. S. Tablice za odredivanje strukture organskih spajeva spektroskopskim metodama / C. S. S. Pretsch. // SKTH «Kemija u industriji». – Zagreb, 1982. – 1275 s.
12. Ранський Анатолій Петрович. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами : дис. ... док. хім. наук : 02.00.01 / Ранський Анатолій Петрович. – Дніпропетровськ, 2003. – 327 с.
13. A study of the Willgerodt–Kindler reaction to obtain thioamides and α -ketothioamides under solvent-less conditions / [J. E. Valdez-Rojas, H. Rios-Guerra, G. Ramirez-Sanchez, J. G. Penieres-Carrillo] // Can. J. Chem. – 2012. – V. 90. – P. 567–573.
14. Sheldrick G. M. SHELXTL PLUS. PC Version. A system of computer programs for the determination of structure from X-ray diffraction data. Rev. 5.1. – 1998.
15. Ранський А. П. Синтез, будова і реакції комплексоутворення ароматичних і гетероциклічних тіоамідів / А. П. Ранський, М. В. Євсєєва. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 127 с.
16. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання / [А. П. Ранський, С. В. Бойченко, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко та ін.]. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 328 с.
17. Дудка А. М. Методичні вказівки до виконання лабораторних та практичних робіт з дисципліни «Проектування триботехнічних систем» для студентів IV курсу спеціальності 6.090220 / А. М. Дудка, О. В. Стовпник, О. С. Кабат. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – 31 с.

- виділенням аналогічних продуктів реакції прямого синтезу координаційних сполук купруму(II) в інших роботах, а саме фосгену [24] та диметилсульфіду [25];
- прямим доказом утворення координаційної сполуки $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ методом РСА.

Література до розділу 3

1. Гарновский А. Д. Прямой синтез координационных соединений из металлов в неводных средах / А. Д. Грановский, Ю. И. Рябухин, А. С. Кужаров // Координационная химия. – 1984. – Т. 10, № 8. – С. 1011–1033.
2. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 448 с.
3. Ранський Анатолій Петрович. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами : дис. ... докт. хім. наук : 02.00.01 / Ранський Анатолій Петрович. – Дніпропетровськ, 2003. – 327 с.
4. Pretsch C. S. S. Tablice za odredivanje strukture organskih spajeva spektroskopskim metodama / C. S. S. Pretsch. – SKTH «Kemija u industriji». – Zagreb, 1982. – 1275 s.
5. Ранський А. П. Синтез, будова і реакції комплексоутворення ароматичних і гетероциклічних тіоамідів / А. П. Ранський, М. В. Євсєєва. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 127 с.
6. Jensen K. A. Infrared Spectra of Thioamides and Selenoamides / K. A. Jensen, P. H. Nielsen // Acta chemica Scandinavica. – 1966. – Vol. 20, No 3. – P. 597–562.
7. Комплексообразование меди(II) и никеля(II) с N-арилтиопиколинамидами / [А. П. Ранский, Б. А. Бовыкин, В. Г. Карцев, З. Г. Алиев] // Изв. АН России. Сер. хим. – 1993. – № 9. – С. 1546–1550.
8. Ranskiy A. Direct Synthesis of cuprum(II) complex compounds based on thioamide ligands / A. Ranskiy, N. Didenko // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, No 4. – P. 371–378.
9. Прямой синтез координационных соединений / [В. В. Скопенко, А. Д. Гарновский, В. Н. Кокозей и др.]. – К. : Вентури, 1997. – 172 с.
10. Burgi H. B. Structure correlation / H. B. Burgi, J. D. Dunitz. – Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo : VCH, 1994. – 890 p.
11. Supplement. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 2. Organometallic compounds and co-ordination com-

plexes of the d- and f-block metals / [G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen et al.] // J. Chem. Dalton Trans. – 1989. – No 12. – P. S1–S83.

12. Огородникова Н. П. Прямой синтез комплексов меди(II) с аминокислотами в неводных растворителях / Н. П. Огородникова, Н. Н. Старкова, Ю. И. Рябухин // Химия и хим. технология. – 2009. – Т. 52, № 12. – С. 45–46.

13. Огородникова Н. П. Влияние кислотности среды на процесс окислительного растворения меди в водных растворах глицина / Н. П. Огородникова, Н. Н. Старкова, Ю. И. Рябухин // Вестник Астр. гос. тех. ун-та. – 2009. – № 1 (48). – С. 110–114.

14. Нифонтова Г. А. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Состав и строение комплексов, полученных в системе $\text{Cu}^0 - \text{CCl}_4 - \text{Dmfa} - \text{L}$ / Г. А. Нифонтова, М. Г. Каплунов, И. П. Лаврентьев // Координационная химия. – 1989. – Т. 15, вып. 1. – С. 32–38.

15. Вакуленко В. Ю. Окисление кадмия хлоридом дифенилвисмута в апротонных растворителях / В. Ю. Вакуленко, С. В. Пантелеев, С. В. Масленников // Вестник ННГУ. Сер. химия. – 2007. – № 3. – С. 89–91.

16. Каламбетова Л. С. Окислительное растворение компактной меди в системах, содержащих ацетофеноноксим. Прямой метод синтеза ацетилацетоната меди / Л. С. Каламбетова, Н. Н. Старкова // Вестник Астр. гос. тех. ун-та. – 2007. – № 6 (41). – С. 28–30.

17. Егоров Анатолий Михайлович. Реакция галогенидов бензильного типа с магнием и 3d-металлами в органическом синтезе : дис. ... докт. хим. наук : 02.00.03 / Егоров Анатолий Михайлович. – Тула, 2008. – 422 с.

18. Матюхова Светлана Алексеевна. Реакции бензилгалогенидов с медью в диполярных апротонных растворителях : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / Матюхова Светлана Алексеевна. – Москва, 2005. – 185 с.

19. Кочерова Ирина Сергеевна. Исследование реакций бензилгалогенидов с никелем в диполярных апротонных растворителях : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / Кочерова Ирина Сергеевна. – Тула, 2009. – 157 с.

20. Егоров А. М. Изучение реакции кобальта с бензилиодидом в диметилсульфоксиде в присутствии кислорода / А. М. Егоров, С. А. Матюхова, О. Ю. Чупарнова // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Суздаль, 2011. – С. 249.

21. Егоров А. М. Окисление меди 2-фурилхлоридом в диметилформамиде в отсутствие кислорода и в его присутствии / А. М. Егоров, С. А. Матюхова, А. В. Анисимов // Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия. – 2002. – Т. 43, № 5. – С. 321–326.
22. Ширшова Л. В. Окислительное растворение серебра в системе ДМСО – HBr / Л. В. Ширшова, И. П. Лаврентьев // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 11. – С. 2625–2627.
23. Ранский А. П. Десульфуризация тиоанилидов в диметилсульфоксиде через образование комплексов с переносом заряда / А. П. Ранский, М. Ю. Вакуленко, Л. Н. Шебитченко // Вопросы химии и хим. технологи. – 2002. – № 1. – С. 42–45.
24. Летучий Я. А. О природе соединений, окисляющих медь в системах амин – CCl₄ – O₂ / Я. А. Летучий, И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1980. – № 6. – С. 1399–1402.
25. Arnaud C. Etude de la stereochemie des methyl-3 cyclohexene-2 ones-I monocycliques / C. Arnaud, J. Huet // Bull. Soc. chim. Fr. – 1971. – No 12. – P. 4525–4531.
26. Особенности механизма синтеза органических производных магния прямым окислением металла / [В. П. Масленников, И. В. Спирина, С. В. Масленников и др.] // Вестник ННГУ. Серия хим. – 2000. – Вып. 1. – С. 68–80.
27. Ранський А. П. Синтез алкіламідів гетарил-2-тіокарбонної кислоти та комплексних сполук купруму(II) на їх основі / А. П. Ранський, Н. О. Діденко, О. А. Гордієнко // Укр. хім. журнал. – 2016. – Т. 82, № 8. – С. 117–125.
28. Ширшова Л. В. Растворение серебра в системе ДМСО – HBr / Л. В. Ширшова, И. П. Лаврентьев // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1992. – № 8. – С. 1929–1930.
29. Диметилсульфоксид как O-донорный лиганд в комплексах четырехвалентных актинидов / [Н. А. Буданцева, М. С. Григорьев, В. И. Мишкевич и др.] // Координационная химия. – 2011. – Т. 37, № 9. – С. 703 – 709.
30. Зефиоров Ю. В. Сокращенные межмолекулярные контакты и специфические взаимодействия в молекулярных кристаллах / Ю. В. Зефиоров // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 5. – С. 936–958.
31. Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов / [О. А. Гарновский,

В. И. Харисов, Т. Гохон-Зоррилла, А. Д. Гарновский] // Успехи химии. – 1995. – Т. 64, Вып. 3. – С. 215–236.

32. Кинетические закономерности окисления меди 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохиноном в апротонных диполярных растворителях / [А. В. Кондин, Н. В. Березина, В. К. Чаркасова, В. П. Масленников] // Журнал общей химии. – 1993. – Т. 63, вып. 10. – С. 2210–2016.

33. Роль растворителя в синтезе металлоорганических и металло-содержащих соединений прямым окислением металлов / [С. В. Масленников, И. В. Спирина, А. В. Пискунов, С. Н. Масленникова] // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 71, вып. 11. – С. 1837–1839.

34. Влияние природы растворителя на скорость окисления металлов в апротонных средах / [С. В. Пантелеев, С. В. Масленников, А. Н. Егорочкин, В. Ю. Вакуленко] // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 77 (139), вып. 6. – С. 912–915.

35. Корреляция реакционной способности элементоорганических хлоридов в реакции окисления металлов в апротонных средах / [С. В. Пантелеев, С. В. Масленников, А. Н. Егорочкин, И. В. Спирина] // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 77(139), вып. 7. – С. 1072–1074.

36. Масленников Станислав Владимирович. Окисление металлов органическими соединениями в апротонных растворителях : дис. ... докт. хим. наук : 02.00.04 / Масленников Станислав Владимирович. – Нижний Новгород, 2005. – 201 с.

37. Кинетические закономерности окисления меди четыреххлористым углеродом в диполярных апротонных растворителях / [В. П. Сергеева, А. В. Кондин, В. Н. Алясов и др.] // Журнал общей химии. – 1990. – Т. 60, вып. 10. – С. 1708–1711.

38. Новикова А. Н. Влияние природы растворителя на процесс дегалогенирования бензилгалогенидов никелем в присутствии кислорода / А. Н. Новикова, А. М. Егоров, С. А. Матюхова // Современные проблемы науки и образования. – 2013 – № 6. – С. 1–4.

39. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах / Е. А. Нечаев. – Харьков : ВШ, 1989. – 144 с.

40. Куприн В. П. Адсорбция органических соединений на твердой поверхности / В. П. Куприн, А. Б. Щербаков. – Киев : Наукова думка, 1996. – 158 с.

41. Куприн Виталий Павлович. Избирательная адсорбция органических веществ на металлах и подготовка поверхности перед нанесе-

нием покрытий : дис. ... докт. хим. наук : 02.00.05 / Куприн Виталий Павлович. – Днепропетровск, 1993. – 323 с.

42. Москва В. В. Растворители в органической химии / В. В. Москва // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 4. – С. 44–50.

43. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах / В. Гутман. – М. : Мир, 1971. – 220 с.

44. A study of the Willgerodt-Kindler reaction to obtain thioamides and α -ketothioamides under solvent-less conditions / [J. E. Valdez-Rojas, H. Rios-Guerra, G. Ramirez-Sanchez, J. G. Penieres-Carrillo] // Can. J. Chem. – 2012. – Vol. 90. – P. 567–573.

45. Walter W. Über die Struktur der Thioamide und ihren Derivate. VII. Acidität aromatisch substituierter Thioamide / W. Walter, R. F. Becker // Liebigs. Ann. Chem. – 1969. – Bd. 727, № 1. – S. 71–80.

46. Hisano Tokuso. Studies on Organosulfur Compounds. XIII. The Substituent Effect on the Acid Dissociation of Thioanilides and on the Rate of Oxidation by Hydrogen Peroxide // Hisano Tokuso, Ichikawa Masataka // Chem. Pharm. Bull. – 1976. – Vol. 24, No. 7. – P. 1451–1458.

47. Взаємодія сильних мінеральних та органічних кислот з гетероциклічними тіоамідами / [А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко, М. В. Євсєєва, Т. О. Процько] // Укр. хім. журнал. – 2014. – Т. 80, № 9. – С. 61–65.

48. Пирсон Р. Дж. Жесткие и мягкие кислоты и основания / Р. Дж. Пирсон // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, № 7. – С. 1259–1282.

49. Гарновский А. Д. Принцип ЖМКО и проблемы конкурентной координации в химии комплексных соединений / А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, С. Б. Булгаревич // Успехи химии. – 1972. – Т. 41, № 4. – С. 648–678.

Література до розділу 4

1. Овчаров В. И. О вулканизационной активности некоторых тиоамидов в полиизопрене / В. И. Овчаров, А. П. Ранский, Г. О. Ненашев // Каучук и резина. – 1993. – № 6 – С. 22–26.
2. Овчаров В. И. Серная вулканизация полиизопрена в присутствии тиоамидов / В. И. Овчаров, А. П. Ранский, Г. О. Ненашев. – Киев, 1994. – Деп. в ГНТБ Украины, Б. ук. № 1196-Ук-94.
3. Физико-механические свойства полимерных композиций на основе вторичного полиэтилена / [А. П. Ранский, М. В. Бурмистр, В. В. Лукьяненко, И. А. Лебедева] // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 2. – С. 112–115.
4. Годэн А. М. Флотация / А. М. Годэн. – М. : Metallurgizdat, 1959. – 657 с.
5. Ингибиторы питтинговой коррозии для газового конденсата / [А. П. Ранский, О. В. Побирченко, И. Г. Плошенко и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 1998. – № 1 – С. 11–12.
6. Химия тиоамидов. Сообщение III. Синтез и исследование некоторых тиоамидов как присадок к смазочным материалам / [А. П. Ранский, И. Г. Плошенко, А. Г. Панасюк, М. Ю. Вакуленко] // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 4 – С. 150–153.
7. Химия тиоамидов. Сообщение IV. Арил- и алкиламида бензтиазол-2-тиокарбоновой кислоты как присадки к смазочным маслам / [А. П. Ранский, И. Г. Плошенко, А. Г. Панасюк, М. Ю. Вакуленко] // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 6. – С. 177–181.
8. Ранский А. П. Химия тиамидов. Сообщение V. Алкил-, ариламида бензимидазол-2-тиокарбоновой кислоты как присадки к смазочным маслам / А. П. Ранский, И. Г. Плошенко, А. Г. Панасюк // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 4. – С. 42–46.
9. Ранский А. П. Химия тиоамидов. Сообщение VI. Аддукты N-алкил-N-арилтиоамидов с галогенкарбоновыми кислотами как присадки к промышленным маслам / А. П. Ранский, А. Г. Панасюк // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 2 – С. 139–141.
10. Ранский А. П. Химия тиоамидов. Сообщение VIII. Смешанно-лигандные комплексы меди(II) ариламидов бензимидазол-2-тиокарбоновой кислоты как присадки к смазочным маслам / А. П. Ранский, А. Г. Панасюк // Вопросы химии и химической технологии. – 2005 – № 5. – С. 47–50.

11. Ранский А. П. Химия тиоамидов. Сообщение X. Синтез медных комплексов алкиламидами бензимидазол-2-тиокарбоновой и галогенсодержащих кислот и их исследование как присадок к смазочным маслам. / А. П. Ранский, А. Г. Панасюк, А. А. Митрохин // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 4. – С. 36–41.

12. Заявка № 94030645, МПК С10М 101/04, С10М 101/02, С10М 125/02, С10М 113/16, С10Н 40/20. Мастило для горячего пресування металів тиском / Б. І. Мельников, Б. О. Бовикін, А. П. Ранський, С. І. Виходцев, В. І. Коляда, Г. О. Іванов. – заявл. 09.04.1993 ; опубл. 20.12.1994, Бюл. № 19.

13. А. с. 1409643 СССР, МКИ4 С 10 М 141/08. Смазочная композиция / Б. А. Бовыкин, И. Г. Плошенко, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, А. Я. Штанько, С. П. Суховой, В. Д. Седлецкий. – заявл. 26.02.1986 ; опубл. 15.07.1988, Бюл. № 26.

14. А. с. 1471550 СССР, МКИ4 С 10 М 159/18. Смазочная композиция / И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, О. В. Коваленко, В. И. Коляда. – № 4149298 ; заявл. 24.10.1986.

15. А. с. 1547299 СССР, МКИ5 С 10 М 135/20. Смазочная композиция / И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, В. И. Коляда, А. А. Митрохин, В. И. Опаренко, О. В. Коваленко. – № 4465510/31-04 ; заявл. 26.07.1988.

16. А. с. 1642752 СССР, МКИ5 С 10 М 135/14. И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, В. И. Коляда, С. М. Волков, С. Ю. Заседателев, В. В. Харитонов, П. Н. Узункоян, Э. Б. Иванкина, Н. Г. Кожаева. – № 4718936/04 ; заявл. 11.07.1989.

17. Исследование новых контактных материалов для ультразвукового контроля / [А. П. Ранский, А. Г. Панасюк, А. Ф. Шадов, Е. И. Степаненков] // Одеса : Вісник ОНУ, – 2004. – Т. 9, № 2. – С. 59–66.

18. Бионеорганическая химия защиты растений / [Б. А. Бовыкин, В. Г. Карцев, А. М. Омельченко, К. Б. Яцимирский] // Днепропетровск. – 1991. – 287 с.

19. Ранский А. П. Биологическая активность N-арилбензимидазолил-2-тиокарбаминов и их комплексных соединений / А. П. Ранский, О. Г. Панасюк, А. Г. Гайдидей. – Киев, 1996. – 21 с. – Деп. в ГНТБ Украины, Б. ук. № 2276-Ук-96.

20. Химия тиоамидов. Сообщение XI. Синтез и биологическая активность гетероциклических тиоамидов / [А. П. Ранский, А. Г. Панасюк, Л. Н. Щебитченко и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 2. – С. 33–41.

21. Яцимирский К. Б. Введение в бионеорганическую химию / К. Б. Яцимирский. – К. : Наукова думка, 1976. – 142 с.
22. Прямой синтез координационных соединений / [В. В. Скопенко, А. Д. Гарновский, В. Н. Кокозей и др.]. – К. : Вентури, 1997. – 172 с.
23. Пономаренко А. Г. О механизме образования полимеров трения в смазочных маслах / А. Г. Пономаренко, Г. Г. Чигаренко, Г. П. Барчан // Трение и износ. – 1981. – № 9. – С. 43–45.
24. Гаркунов Д. Н. О механизме взаимного атомного переноса меди при трении бронзы по стали / Д. Н. Гаркунов, В. Н. Лозовский, А. А. Поляков // Докл. АН СССР. – 1960. – Т. 133, № 5. – С. 1128–1129.
25. Справочник по триботехнике. Теоретические основы / под ред. М. Хедбы, А. В. Чичинадзе. – М. : Машиностроение ; Варшава : ВКЛ, 1989. – Т. 1. – 397 с.
26. Исследование структуры граничного слоя влияния комплексобразующих присадок на триботехнические свойства пары трения медный сплав-сталь / [А. С. Кужаров, В. В. Чуваев, Б. В. Меринов и др.] // Трение и износ. – 1987. – Т. 7, № 5. – С. 851–861.
27. Барчан Г. П. Исследование избирательного переноса в среде сложных эфиров монокарбоновых кислот / Г. П. Барчан, Г. Г. Чигаренко, А. Г. Пономаренко // Химия и технология топлив и масел. – 1978. – № 10. – С. 59–61.
28. Барчан Г. П. Влияние сложных эфиров на процесс ИП / Г. П. Барчан, Г. Г. Чигаренко, А. Г. Пономаренко // Химия и технология топлив и масел. – 1979. – № 7. – С. 36–39.
29. Ранський А. П. Дослідження присадних матеріалів на основі тригалогенпохідних карбонових кислот в оливі И-40 / А. П. Ранський, О. А. Горієнко // Проблеми трибології. – 2012. – № 1(63). – С. 55–61.
30. Исследование структуры граничного слоя и влияния комплексобразующих присадок на триботехнические свойства пары трения медный сплав-сталь / [А. С. Кужаров, В. В. Чуваев, Б. В. Меринов и др.] // Трение и износ. – 1987. – Т. 7, № 1 – С. 861–870.
31. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання / [Ранський А. П., Бойченко С. В., Гордієнко О. А., Діденко Н. О. та ін.]. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 328 с.
32. Технологічний дизайн присадок до індустріальних олив, отриманих реагентною переробкою високотоксичних промислових відходів / [Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Н. О. Діденко та ін.] // Проблеми трибології. – 2014. – № 4. – С. 81–89.

33. Механізм вибіркового перенесення з точки зору резонансного потенціалу за Нечаєвим / [А. П. Ранський, Н. О. Діденко, Т. С. Тітов, І. І. Безвозюк] // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2010. – № 4.

34. Тіоамиды и их комплексные соединения как присадки к смазочным материалам / [А. П. Ранский, О. А. Гордиенко, Н. А. Диденко и др.] // Проблеми хімотології : III міжнар. науково-техн. конф. : тези допов. – Одеса : Астропринт, 2010. – С. 21–22.

35. Дослідження поліфункціональних властивостей N,S-вмісних органічних сполук та їх метал-хелатів в індустріальних оливах / [А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко та ін.] // АВІА-2011 : X міжнар. науково-техн. конф. : тези допов. – К. : НАУ, 2011. – Т. 3. – С. 104–107.

36. Діденко Н. О. Прямий синтез координаційних сполук Купруму(II) та Кобальту(II) на основі тіоамідів / Н. О. Діденко, А. П. Ранський // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : VII міжнар. науково-техн. конф. : збірник тез доповідей. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2014. – С. 133.

37. Поліфункціональні властивості тіоамідних комплексів у складі індустріальних олив / [Н. О. Діденко, А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва] // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів : V міжнар. науково-практ. конф. : тези допов. – К., 2014. – С. 336–337.

38. Пат. 67501999 США, МКИ7 А61К 38/12, С01К 7/56. Antimicrobial sulfonamide derivatives of lipopeptide de antibiotics / Curran W. V., Leese R. A., Jarolmen H., Borders D. B. – № 09/90 4756 ; заявл. 13.07.2001 ; опубл. 15.06.2004. – 4 с.

39. Synthesis and antituberculosic activity of 5-alkyl-6-chloro-2-pyrazinecarboxamides and corresponding thioamides / [J. Hartl., M. Dolezal., J. Krinkova et al.] // Coll. Czech. Chem. Commun. – 1996. – V. 61, № 7. – P. 1109–1114.

40. Synthesis and antituberculosic properties of some substituted pyrazine carbo thioamides / [J. Hartl., M. Dolezal., J. Krinkova et al.] // Coll. Czech. Chem. Commun. – 1996. – V. 61, № 7. – P. 1102–1108.

41. Synthesis of 2-phenulthiazolidine derivatives as cardiostonic agents. I. 2-Phenylthiazolidine-3-thiocarboxamides / [Nate Hiroyuki, Sekine Yasuo, Honma Yasushi et al.] // Chem. And Pharm. Bull. – 1987. – V. 35, № 5. – P. 1953–1968.

42. Пат. 6716838 США, МКИ7 C07D 239/54, C07D 413/12 Substituted polycyclis aryl and heteroaryl uracils as antiocoagulative agents / South M. S., Jones D. E., Rueppel M. L. – № 09/979542 ; заявл. 18.05.2000 ; опубл. 06.04.2004.

43. Пат. 65580 Україна, МПК7 C07C 233/1, C07C 327/44, C07C 69/618, C07C 57/42, C07C 255/07. Похідні біфенілу (варіанти) та спосіб лікування (варіанти) / Уїлсон Т. М. ; (US). – № 2000020770 ; заявл. 12.08.1997 ; опубл. 15.04.2004, Бюл. № 4(04).

44. Пат. 6762204 США, МКИ7 A61K 31/16, C07C 241/00. Taxol enhancor compounds / Koya Keizo, Sun Lijun, Chen Shoujun, Tatsuta Noriaki. – № 10/193639 ; заявл. 10.07.2002 ; опубл. 13.07.2004.

45. ЕПВ 1424078 МКВ7 A61K 45/00. Remedies for respiratory diseases comprising sphingosine-1-phosphate receptor controllers / Shinji Nakade, Hidehiro Suzuki. – № 02772831 ; заявл. 03.09.2002 ; опубл. 02.06.2004.

46. ЕПВ 994904A1 МКИ6 C07D 403/04, C07D 231/38, A01N 43/56, C07D 231/44. Производные 3-тиокарбамоил пиразола, имеющие пестицидную активность / Alig B., Bertsch A. – № 01822731.0 ; заявл. 21.11.1997 ; опубл. 22.09.1999.

47. ЕПВ 0418175A2 МКИ5 C07D 261/08, C07D 49/84, A01N 43/80. Изоксазолы в качестве гербицидов / Brachotte C. – № 105/401 ; заявл. 10.09.1990 ; опубл. 20.03.1991.

48. Пат. 6747047 США, МКИ7 C07D 213/82, A01N 43/56. Insecticidal anthranilamides / Lahn G. P., Myers B. J., Selby Th. P., Stevenson Th. M., – № 10/220450 ; заявл. 20.03.2001 ; опубл. 08.06.2004.

49. Пат. 6762321 США, МКИ7 C07C 233/05, A01N 37/18. Amide compounds and use there of / Hiroshi Sakaguchi. – № 10/311013 ; заявл. 13.06.2001 ; опубл. 13.07.2004.

50. Діденко Н. О. Синтез, будова та біологічна активність комплексів кобальту (II), (III) / Н. О. Діденко, А. П. Ранський // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2012. – № 3. – С. 182–188.

51. Координаційні сполуки Со(II) на основі тіоамідних лігандів / А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, Н. О. Діденко // Екологія-2009 : II Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових статей. – Вінниця : ВНТУ, 2009. – С. 390–393.

52. Біологічна активність координаційних сполук Со(II)/Со(III), Cu(II)/Cu(III) з S, N, O-лігандним оточенням / А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, Н. О. Діденко // Екологія-2009 : II Всеукраїнський з'їзд

екологів з міжнародною участю : збірник наукових статей. – Вінниця : ВНТУ, 2009. – С. 393–397.

53. Дюга П. Биоорганическая химия / П. Дюга, К Пенни. – М. : Мир, 1983. – С. 343–396.

54. Крисс Е. Е. Координационные соединения в медицине / Е. Е. Крисс, И. И. Волченкова, А. Н. Григорьева. – К. : Наукова думка, 1986. – 215 с.

55. Акбаров А. Б. Проблемы современной бионеорганической химии / А. Б. Акбаров, В. Х. Темиходжаев. – Новосибирск : Наука, 1986. – С. 10–16.

56. Amundsen A. R. Biological analogues on the nature of binding sites of copper-containing proteins / A. R Amundsen, J. Whelan, V. Bosnich // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 6730–6739.

57. Новые азометановые хелаты с N, S (Se)-лигандным окружением, моделирующие активные центры непорфириновых металлопротеинов / [А. И. Ураев, А. Л. Ниворожкин, А. С. Анцишкина и др.] // Докл. РАН. – 1997. – Т. 356, № 2. – С. 212–215.

58. Биометические металл-хелаты меди (II) с N, S, (O, Se)-лигандным окружением – новые синтетические модели активных центров медьсодержащих протеинов / [А. И. Ураев, А. Л. Ниворожкин, О. Ю. Коршунов и др.] // Координационная химия. – 1999. – Т. 25, № 1. – С. 79–80.

59. Синтез, строение и спектральные свойства биометических азометиновых металл-хелатов с хромофорами CuN_2S_2 , CuN_2O_2 и CuN_2Se_2 . Кристаллическая структура бис[4-(бензил)альдимино-3-метил-1-фенил-5-пиразолтиолато]меди(II) / [А. И. Ураев, А. Л. Ниворожкин, Г. И. Бондаренко и др.] // Изв. РАН. Серия хим. – 2000. – № 11. – С. 1891–1896.

60. Малкин Р. Неорганическая биохимия / Р. Малкин. – М. : Мир, 1978. – Т. 2. – С. 94–112.

61. Фрицкий О. И. Полиядерные координационные соединения переходных металлов с азотсодержащими лигандами в моделировании активных центров металлоферментов. : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра хім. наук : спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія» / О. И. Фрицкий. – Київ, 2003. – 350 с.

62. Ранський Анатолій Петрович. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами : дис. ... докт. хім. наук : 02.00.01 / Ранський Анатолій Петрович. – Дніпропетровськ, 2003. – 327 с.

63. Сульфурвмісні комплекси як потенційні антидоти при отруєнні сполуками ртуті / [А. П. Ранський, Н. О. Діденко, О. А. Гордієнко, Т. М. Авдієнко] // Вісник національного університету «Львівська політехніка». Серія : хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. – № 812. – С. 36–42.

64. Пестициды : справочник / [В. И. Мартыненко, В. К. Промоненко, С. С. Кукаленко и др.]. – М. : Агропромиздат, 1992. – 368 с.

65. Пат. 93609 Україна, МПК6 А01N 37/18. Біс(N-анізидатотіобензойної кислоти)купруму (II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О., Панченко Т. І. – № u201404294 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

66. Пат. 93607 Україна, МПК А01N 37/18, С01G 3/00, А01P 21/00. Біс(N-фенілтіопіколінамідато)купруму(II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О. – № u201404290 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

67. Пат. 93606 Україна, МПК А01N 37/18, А01P 21/00. Застосування п-толуїдиду тіобензойної кислоти як стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О., Гордієнко О. А. – № u201404285 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

68. Пат. 93611 Україна, МПК А01N 37/18, С01G 51/00, А01P 21/00. Біс(N-р-толуїдато тіобензойної кислоти)кобальту(II), сольватованого ізопропіловим спиртом, який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О., Гордієнко О. А. – № u201404308 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

69. Пат. 93612 Україна, МПК6 А01N 37/18. Біс(бензімідазол-2-N-феніл)карботіоамідато кобальту(II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О. – № u201404310 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

70. Пат. 93605 Україна, МПК А01N 37/18, С01G 9/00, А01P 21/00. Біс(N-р-толуїдато тіобензойної кислоти)цинку, який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., Діденко Н. О., Гордієнко О. А. – № u201404277 ; заяв. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

Наукове видання

**Діденко Наталя Олександрівна
Ранський Анатолій Петрович**

**ПРЯМИЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК
КУПРУМУ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ**

Монографія

Редактор С. Малішевська
Оригінал-макет підготовлено Н. Діденко

Підписано до друку 30.03.2021
Формат 29,7×42¼. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman.
Друк різнографічний. Ум. др. арк. 6,47.
Наклад 20 пр. Зам № В2021-01

Вінницький національний технічний університет,
ІРВЦ ВНТУ,
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к. 114.
Тел. (0432) 59-85-32.

press.vntu.edu.ua; *email*: kivc.vntu@gmail.com.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.

Віддруковано ФОП Барановська Т. П.
21021, м. Вінниця, вул. Порика, 7.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 4377 від 31.07.2012 р.

Замовити цю книгу <https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog/book/623>

Видавництво Вінницького національного технічного університету

<https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog>