

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

**КУТОЛЕЙ ДЕНИС ОЛЕКСІЙОВИЧ**

УДК 541.49 : 546.562

**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСНИХ  
СПОЛУК КУПРУМУ(II) НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСОНІВ**

02.00.01 - неорганічна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

**Донецьк - 2014**

*Дисертацією є рукопис*

Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко– технологічний університет»

**Науковий керівник**

доктор хімічних наук, професор  
**Штеменко Олександр Васильович**,  
ДВНЗ «Український державний хіміко–  
технологічний університет»,  
завідувач кафедри неорганічної хімії

**Офіційні опоненти**

доктор хімічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Трунова Олена Констянтинівна**  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України  
зав. відділу гетерофазного синтезу  
неорганічних сполук і матеріалів

кандидат хімічних наук  
**Радіо Сергій Вікторович**  
Донецький національний університет,  
завідувач науково-дослідної частини

Захист відбудеться «29» травня 2014р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 11.052.06 при ДВНЗ «Донецький національний технічний університет» за адресою: 83001, м. Донецьк, вул. Артема 58, 7-ий навчальний корпус, ауд.7402.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ДВНЗ «Донецький національний технічний університет» за адресою: 83001, м. Донецьк, вул. Артема 58, 2-ий навчальний корпус.

Автореферат розісланий «    » \_\_\_\_\_ 2014р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
К 11.052.06, к. х.н., доцент



О.І. Волкова

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Синтез і дослідження властивостей комплексних сполук, які містять у своєму координаційному оточенні декілька лігандів одного чи різних типів є важливим завданням координаційної хімії.

Такі сполуки широко поширені в біологічних системах і часто використовуються як модельні сполуки, що відтворюють характеристики живих систем (ферменти, мембранні механізми і т.п.).

Дослідження сполук, що містять іон металу і кілька лігандів різних типів, дає можливість виявити особливості утворення комплексів з певним складом координаційної сфери у водних розчинах, отримати їх фізико-хімічні характеристики, створити умови для максимального виходу сполук заданого складу, отримати комплексні форми в розчині з високою стійкістю і біологічною активністю.

Комплексонати металів містять в координаційній сфері металу-комплексоутворювача дентатні фрагменти різного типу, що обумовлює їх специфічні властивості. Дані сполуки характеризуються високими значеннями констант стійкості, мають здатність утворювати кілька комплексних форм при різних рН середовища та взаємодіяти з іонами металів другої координаційної сфери, мають добру розчинність у воді, за рахунок великої мембранотропності легко транспортують іони металів через мембрану клітин рослинних і тваринних організмів.

На основі комплексонатів, в яких іон - комплексоутворювач не реалізує координаційне число при утворенні координаційних зв'язків з полідентатним лігандом, є можливість отримувати змішанолігандні комплекси (ЗЛК) за рахунок введення до координаційної сфери монокомплексу ліганду іншої природи.

Дослідження комплексів металів з полідентатними комплексонами двох типів: 1 - гідроксиетилідендифосфонова кислота (ОЕДФ,  $H_4hedra$ ,  $H_4L_I$ ) та, як представника класу фосфонатних комплексонів, і класичного представника поліамінокарбонowego ряду - N-(2-гідроксиетил)іміно-N,N-діацетатна кислота (ГЕІДА,  $H_2heida$ ,  $H_2L_{II}$ ), порівняння їх властивостей в реакціях приєднання додаткових лігандів з низькою дентатністю дає можливість виявити особливості змішанолігандного комплексоутворення в потрійних системах.

Як додаткові ліганди цікавими є 2-аміноетанол, який входить до складу фосфоліпідних мембран як фрагмент цвіттер - іона О-фосфат етаноламіну, амінокислоти (гліцин та лізин), що входять до складу білків як найпоширеніші складові, і етилендіамін, як класичний бідентатний N-донорний ліганд, який утворює хелатні сполуки. Правильно підібране поєднання вищезазначених лігандів в ЗЛК дозволить підвищити ефективність комплексів в якості джерела мікроелементів і розширити області їх застосування.

В якості іона - комплексоутворювача доцільно використовувати іон біогенного металу купруму, який бере участь в активації багатьох ферментних систем в живих організмах. Координаційне число  $Cu(II)$  - 4-6 і він може бути

прийнятий як модельний для комплексів 3d-металів, більшість з яких є необхідними мікроелементами.

Таким чином, синтез та дослідження змішанолігандних комплексонатів Cu(II) фосфонового та амінокарбоксилатного типу з додатковими лігандами у водних розчинах та твердому стані, вивчення властивостей отриманих ЗЛК, дослідження взаємного впливу двох лігандів в одній координаційній сфері на фізико-хімічні властивості утворюваних комплексів є актуальними питаннями координаційної хімії та суміжних розділів сучасної науки.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпропетровськ), пов'язана з тематичними планами науково-дослідних робіт: «Комплексні сполуки перехідних металів як біологічно активні речовини, каталізатори та матеріали для нової техніки» (№ держреєстрації 0102U001945, 2002-2005), «Синтез та дослідження властивостей і процесів вільнорадикального окиснення комплексних та змішаних гетерогенних систем» (№ держреєстрації 0106U003720, 2006-2010), «Синтез та властивості гетерогенних координаційних та гібридних систем і матеріалів» (№ держреєстрації 0111U001121, 2011-2015).

**Мета і задачі дослідження.** *Метою роботи є розробка методик синтезу змішанолігандних комплексів Cu(II) на основі комплексонів  $H_4\text{hedra}$ ,  $H_2\text{heida}$  та другого низькодентатного ліганду, встановлення основних закономірностей їх утворення, фізико-хімічних та структурних особливостей для пошуку галузей їх практичного застосування.*

Для здійснення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **задачі**:

- розробити методику синтезу N-(2-гідроксиетил)іміно-N,N-діацетатної кислоти для отримання комплексу з більшим виходом;
- визначити оптимальні параметри утворення у водних розчинах координаційних сполук купруму(II) з N-(2-гідроксиетил)іміно-N,N-діацетатною і 1-гідроксиетилідендифосфоною кислотами та отримати тверді комплексонати, встановити їх склад та фізико-хімічні характеристики;
- розробити методики синтезу нових змішанолігандних комплексів Cu(II) на основі комплексонів 1-гідроксиетилідендифосфоною, N-(2-гідроксиетил)іміно-N,N-діацетатної кислот та додаткових лігандів (2-аміноетанолу, етилендіаміну, гліцину, лізину); встановити умови їх утворення, визначити їх властивості та структурні особливості;
- дослідити біологічну активність синтезованих комплексів та провести випробування комплексонатів у сільському господарстві.

**Об'єкт дослідження:** координаційні сполуки іонів Cu(II) з N-(2-гідроксиетил)іміно-N,N-діацетатною та 1-гідроксиетилідендифосфоною кислотами, змішанолігандні комплекси (з додатковими лігандами – 2-аміноетанолом, етилендіаміном, гліцином).

**Предмет дослідження:** умови утворення, будова, фізико-хімічні властивості і біологічна активність моно-, змішанолігандних комплексів купруму(II) на основі комплексонів 1-гідроксиетилідендифосфоною та N-(2-гідроксиетил)іміно-N,N-діацетатної кислот.

**Методи дослідження:** Хімічний та гідратний склад одержаних сполук встановлювали методами елементного та термогравіметричного аналізу відповідно. Склад, стійкість, області існування та будову моно- і змішанолігандних комплексів в розчинах визначали методами рН-метричного титрування (рН-метр рН-150МА), електронної спектроскопії поглинання та постійноточної полярографії (ПУ-1). Будову кристалічних зразків досліджено методами ІЧ-спектроскопії та прямого рентгеноструктурного аналізу (РСА) (Xcalibur) на монокристалах. Розрахунок констант стійкості за даними рН-метрії проведено з використанням програми CLINP 2.1. Термічний аналіз проводили на приладі Термоскан-2 (керамічний тигель). Вміст купруму(II) в рослинах визначався за допомогою колориметричного методу аналізу. Сиру масу рослин визначали ваговим методом, площу листової поверхні – за методом Орловського.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Досліджено утворення 12 змішанолігандних комплексів купруму(II) на основі 1-гідроксиетилідендифосфонової та N-(2-гідроксиетил)іміно-N,N-діацетатної кислот з 2-аміноетанолом, етилендіаміном, гліцином, лізином та лимонною кислотою у водних розчинах. Показано утворення комплексів  $Cu_n(H_mL_{I,II})X_k$  ( $n = 1 \div 2$ ;  $m = 2 \div 0$ ;  $k = 1 \div 2$ ) в залежності від співвідношення концентрацій метал - ліганд та кислотності розчинів. Встановлено, що ліганди-комплексони у змішанолігандних комплексах проявляють дентатність 3-4, а координаційна сфера Cu(II) доповнюється до координаційного числа 6 донорними атомами додаткового ліганду. Показано, що *hedra* утворює біядерні ЗЛК з 2-аміноетанолом та етилендіаміном у водних розчинах.

Показано, що структурний тип та стійкість ЗЛК визначають не тільки об'ємні ліганди – комплексони, але й додатковий ліганд, що обумовлено великою спорідненістю іона купруму(II) до N-донорних лігандів.

Показано, що депротоновані змішанолігандні комплекси на основі *hedra* з 2-аміноетанолом, лізином, гліцином, етилендіаміном характеризуються більш високими значеннями констант стійкості в порівнянні з аналогічними комплексами на основі *heida*, при цьому, чим більше координаційна сфера іонів Cu(II) стає різномірною за рахунок включення нового N-донорного фрагмента додаткового ліганду, тим помітнішою стає різниця у стійкості утворюваних ЗЛК для фосфонатного (що не містить у вихідній молекулі комплексону N-донорних фрагментів) і амінокарбоксилатного комплексонатів. Таким чином, у цих системах реалізується правило Яцимирського про переважне утворення ЗЛК з різномірною координаційною сферою.

Вперше синтезовано та охарактеризовано методом РСА комплекси  $Cu_{heida}en$  та  $Cu_{heidamea} \cdot 3H_2O$ . Суттєвою різницею між структурами цих комплексів є те, що структура  $Cu_{heida}en$  побудована з ізольованих одиниць комплексу, у яких ліганд *heida* займає 4 координаційні позиції та ліганд *en* – дві, тоді як в структурі  $Cu_{heidamea} \cdot 3H_2O$  утворюються ланцюжки з комплексних одиниць, оскільки *heida* займає 4 позиції у одного атома купруму(II) та одну – у сусіднього, а *mea* – тільки одну позицію, не являючись бідентатним у даному випадку. Таким чином, молекула 2-аміноетанола менше конкурує з молекулами комплексонів в координаційній сфері ЗЛК, ніж молекула етилендіаміну, що

позначається на значеннях констант стійкості відповідних комплексних часток у водних розчинах.

Показано, що комплексонати купруму(II) з  $heida$  та  $hedra$  проявляють високу рістстимулюючу здатність по відношенню до рослин. Біологічна активність досліджених комплексонатів виявилась пов'язаною із значним накопиченням іонів купруму як важливого мікроелемента вегетативними органами рослин, обробленими розчинами комплексонатів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Встановлено існування та концентраційні діапазони максимального накопичення змішанолігандних комплексів у водних розчинах з 1-гідроксиетилідендифосфоною та N-(2-гідроксиетил)іміно-N,N-діацетатною кислотами в залежності від рН водних розчинів, що дає можливість виділення комплексів заданого складу для їх практичного застосування. Розроблено методи синтезу моноядерних та біядерних (у випадку комплексону  $hedra$ ) змішанолігандних комплексів іонів купруму(II) з  $hedra$  та  $heida$ , які дозволяють отримувати сполуки заданого складу.

На підставі лабораторних методик синтезу комплексонатів розроблено технологічні умови на універсальне добриво «Реаком плюс» ТУ У 24.1-30431983-004-2007, які реалізовані у вигляді промислового виробництва біологічно активних мікродобрив на підприємстві України ТОВ «НВЦ «РЕАКОМ».

Нові змішанолігандні комплекси проявляють високу рістстимулюючу здатність для широкого класу рослин і можуть бути використані як мікродобрива для підвищення врожайності у сільському господарстві в усіх ґрунтово-кліматичних зонах України.

Результати досліджень можуть бути використані при підготовці лекційних курсів і практикумів для студентів хімічних та агрохімічних спеціальностей.

Рентгеноструктурні дані отриманих кристалів комплексів  $Cuheidaen \cdot 3H_2O$  (I) і  $Cuheidamea$  (II) депоновані в Кембриджському банку структурних даних (№ 838045 (I), 837957 (II); [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk); [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

**Особистий внесок здобувача.** Здобувачем особисто виконано експериментальну частину роботи, проведено аналіз та систематизацію джерел інформації, розраховано константи реакцій у водних розчинах, виконано синтез досліджуваних сполук, зроблено попередні висновки. Постановка задачі, вибір напрямку дослідження та методів реалізації мети роботи, аналіз та розшифровка отриманих результатів фізико-хімічного аналізу та остаточні висновки зроблено разом з науковим керівником д.х.н., професором Штеменком О.В. Рентгеноструктурні дослідження виконані в НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків (к.х.н. Баумером В.М.). Рістстимулююча та біологічна активність синтезованих сполук були вивчені спільно із співробітниками Інституту біоенергетичних культур і цукрових буряків, м. Київ (під керівництвом академіка НААН України Зарішняка А.С.) та Інституту ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського, м. Харків (під керівництвом д.с.-г.н., професора Фатєєва А.І.).

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи було представлено на наукових конференціях : XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Одесса, 2007), XVII

Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, присвяченій 90-річчю заснування НАН України (Львів, 2008) та наукових семінарах факультету технології неорганічних речовин ДВНЗ «УДХТУ» та в «Інституті ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського» УААН. Спільно з Інститутом ґрунтознавства та агрохімії ім. Соколовського та підприємством ТОВ «НВЦ«РЕАКОМ» були розроблені і затверджені Міністерством аграрної політики та продовольства України рекомендації з виробництва та використання в рослинництві комплексонатів мікроелементів.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей у фахових наукових журналах і 2 тез доповідей на міжнародних конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, 5 основних розділів, висновків і списку використаної літератури (78 найменувань). Загальний обсяг дисертації становить 120 сторінок друкованого тексту, робота містить 49 рисунків і 12 таблиць.

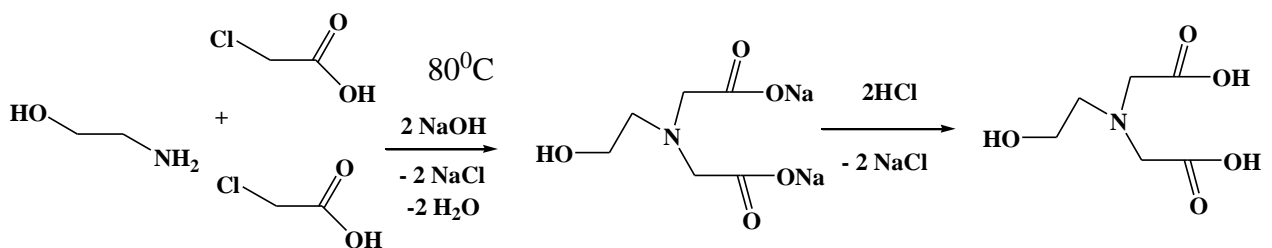
## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, вибір об'єктів для вивчення, наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних даних відносно досліджень реакцій змішанолігандного комплексоутворення іонів 3d-металів з комплексонами та додатковими лігандами. Узагальнено інформацію про склад, стійкість і будову комплексонатів 3d-металів на основі 1-гідроксиетилідендифосфонової та N-(2-гідроксиетил)іміно-N,N-діацетатної кислот у водних розчинах і твердому стані. Сформульовано невирішені проблеми і пов'язані з ними основні задачі даної роботи.

У **другому розділі** описані вихідні речовини для синтезу  $H_2heida$  та її комплексів з іонами купруму(II), синтез і властивості  $H_2heida$ , а також фізико-хімічні методи, які були застосовані для дослідження властивостей і будови комплексонів і комплексонатів металів на їх основі.

N-(2-гідроксиетил)іміно-N,N-діацетатна кислота була одержана за реакцією приєднання двох молекул хлороцтової кислоти до молекули 2-аміноетанолу за схемою :



На підставі проведених досліджень визначено оптимальні умови синтезу  $H_2heida$  : додавання NaOH в одну стадію, час реакції (5 годин), температура  $80^\circ\text{C}$ , pH реакційної суміші 10,0 з максимальним виходом продукту 65% (при виділенні з розчину), що на 10% вище відомої методики. Комплексон ідентифікували за даними ІЧ-спектроскопії. В ІЧ-спектрі присутні смуги, що відповідають

валентним коливанням  $C = O$  ( $1600 \text{ см}^{-1}$ ), розширена смуга  $OH$ -групи ( $3320 \text{ см}^{-1}$ ), набір неплоских деформаційних коливань карбоксильних  $OH$ -груп  $955\text{-}890$ ,  $1440\text{-}1395 \text{ см}^{-1}$ .

Склад сполуки за даними хімічного аналізу -  $C_6H_{11}O_5N$ .

Були уточнені константи дисоціації  $H_4\text{hedra}$  ( $pK_1=1,7$ ,  $pK_2=2,4$ ,  $pK_3=7,3$ ,  $pK_4=10,3$ ,  $pK_5=11,1$ ) та  $H_2\text{heida}$  ( $pK_1=2,2$ ,  $pK_2=8,7$ ) методом рН-метричного титрування та було обрано метод дослідження змішанолігандних систем з вибраними лігандами.

У **третьому розділі** методами рН-метрії та спектрофотометрії визначено зміну ЕСП розчинів систем  $Cu(II) - L$  в залежності від концентрації комплексона та рН, встановлено утворення комплексів складу  $Cu - \text{heida} = 1:1$  (рис.1) та  $Cu - \text{hedra}$  (рис.2).

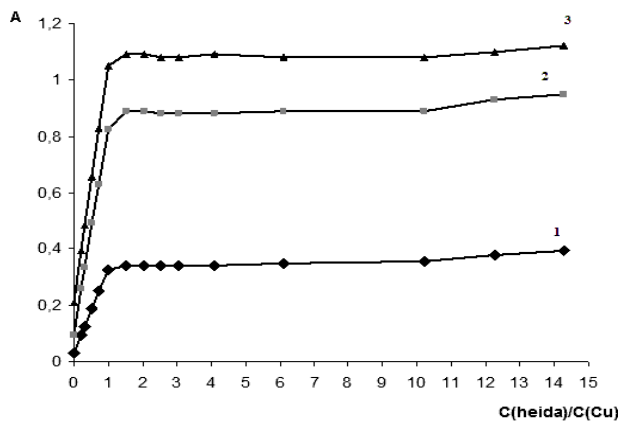


Рис. 1. Вплив концентрації  $H_2\text{heida}$  на значення оптичної густини водних розчинів системи  $Cu^{2+} - H_2\text{heida}$ .  $C(Cu^{2+}) = 0,0098$  моль/л.  $I=0,2$  ( $KNO_3$ ). рН 2,8.  $l = 2$  см.  $\lambda$ : 1 – 590 нм, 2 – 670 нм, 3 – 750 нм.

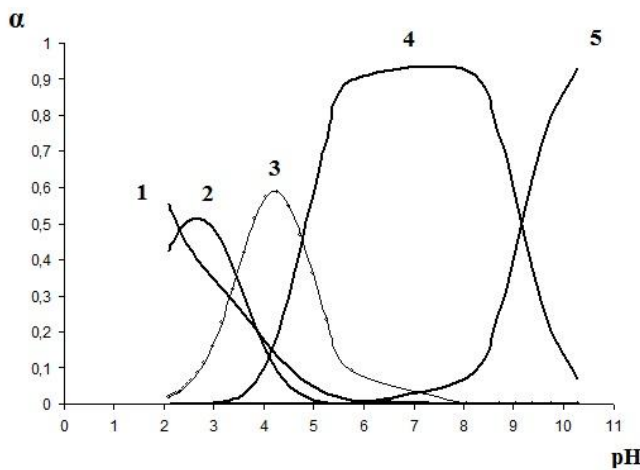


Рис. 2. Діаграма розподілу комплексних форм у системі  $Cu^{2+} - \text{hedra}$ .  $C(Cu^{2+}) = 0,0055$  моль/л,  $C(H_4\text{hedra}) = 0,02$  моль/л. 1 –  $Cu^{2+}$ ; 2 –  $CuH_2\text{hedra}$ ; 3 –  $CuH\text{hedra}^-$ ; 4 –  $Cu\text{hedra}^{2-}$ ; 5 –  $CuH\text{hedra}^{3-}$ .

Комплексон  $\text{hedra}$  в залежності від рН утворює декілька комплексних форм з різними ступенями депротонізації ліганду. Утворення депротонованого комплексу  $Cu\text{heida}$  починається вже при рН 2,5.

Синтезовано комплексонати купруму(II) –  $Cu\text{heida}$  і  $K_2Cu\text{hedra} \cdot 4H_2O$  та встановлено їх хімічний склад. Отримано та проаналізовано ІЧ-спектри цих комплексних сполук (таб.3)

Досліджено ЕСП водних розчинів систем  $Cu - \text{hedra} - X$  та  $Cu - \text{heida} - X$ . (рис. 3-8).

У випадку одночасної присутності в розчині іонів купруму(II),  $\text{hedra}$  або  $\text{heida}$  та додаткових лігандів - 2-аміноетанолу або етилендіаміну – ЕСП потрійної системи суттєво відрізняється від ЕСП відповідних подвійних систем.

Положення максимуму смуг поглинання при  $\lambda=540$  нм вказує на плоско-квадратне оточення іонів  $Cu^{2+}$  у випадку монолігандних комплексів з бідентатними N-донорними молекулами 2-аміноетанолу та етилендіаміну.



Положення максимумів смуг поглинання при  $\lambda=700-760$  нм у присутності комплексу вказує на те, що іон  $\text{Cu}^{2+}$  знаходиться у викривленому октаедричному оточенні ( $B_{1g} \rightarrow E_g$ ). За умови однакової концентрації іонів купруму(II) та співвідношення концентрацій метал : ліганд спостерігається гіпсохромний зсув довжини хвилі максимуму поглинання (30-60 нм) та зміна його інтенсивності зі збільшенням концентрації додаткового ліганду (рис.3,4).

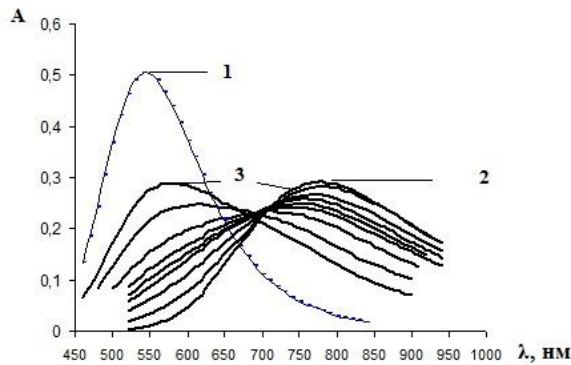


Рис. 3. Електронні спектри поглинання водних розчинів подвійних та потрійних систем  $\text{Cu(II)} - \text{hedra} - \text{en}$ .  $C(\text{Cu}^{2+}) = 0,008$  моль/л,  $C(\text{H}_4\text{hedra}) = 0,025$  моль/л,  $C(\text{en})$ : 1 - 0,08 моль/л, 3 - 0,025 - 0,25 моль/л. pH 5,5.  $I = 0,5$  ( $\text{KNO}_3$ ). 1 -  $\text{Cu(II)} - \text{en}$ , 2 -  $\text{Cu(II)} - \text{hedra}$ , 3 -  $\text{Cu(II)} - \text{hedra} - \text{en}$ .

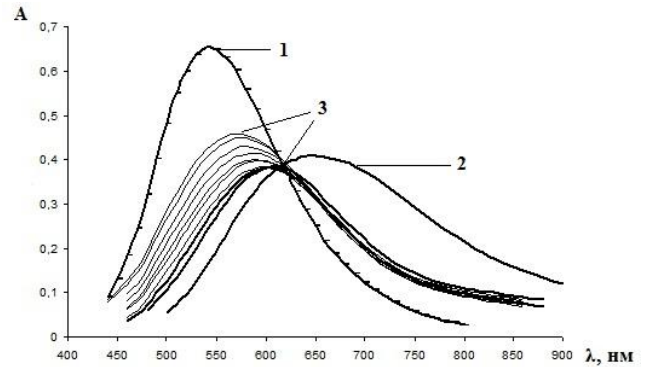


Рис. 4. Електронні спектри поглинання водних розчинів подвійних та потрійних систем  $\text{Cu(II)} - \text{heida} - \text{en}$ .  $C(\text{Cu}^{2+}) = 0,01$  моль/л,  $C(\text{H}_2\text{heida}) = 0,03$  моль/л,  $C(\text{en})$ : 1 - 0,10 моль/л, 3 - 0,05 - 0,25 моль/л. pH 7,5.  $I = 0,5$  ( $\text{KNO}_3$ ). 1 -  $\text{Cu(II)} - \text{en}$ , 2 -  $\text{Cu(II)} - \text{heida}$ , 3 -  $\text{Cu(II)} - \text{heida} - \text{en}$ .

Подібні ефекти значною мірою залежать від кислотності середовища водного розчинів (помітна різниця в оптичній густині виникає для потрійних систем  $\text{Cu(II)} - \text{hedra} - \text{mea}$  при  $\text{pH} \geq 8,5$ ) (рис.5) та є більш вираженими (зсув довжини хвилі максимуму поглинання дорівнює 60 нм) для систем з етилендіаміном, ніж з 2-аміноетанолом, внаслідок утворення ЗЛК купруму(II) з більш високими значеннями констант стійкості.

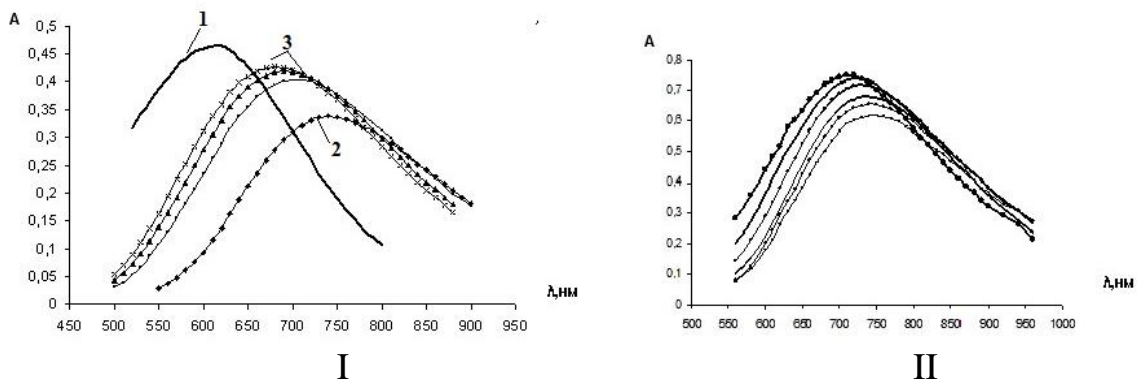


Рис. 5. I - Електронні спектри поглинання розчинів, що містять іони  $\text{Cu}^{2+}$  (0,0097 моль/л),  $\text{hedra}$  та додатковий ліганд 2-аміноетанол ( $\text{mea}$ ): 1 - 0,02 моль/л  $\text{mea}$ , 2 - 0,01 моль/л  $\text{hedra}$ , 3 - 0,01 моль/л  $\text{hedra}$ , 0,01-0,03 моль/л  $\text{mea}$ . pH 8,5.  $I=0,2$  ( $\text{KNO}_3$ ).

II - ЕСП водних розчинів потрійної системи  $\text{Cu(II)} - \text{hedra} - \text{mea}$  в залежності від pH.  $C(\text{Cu}^{2+}) = 0,0098$  моль/л,  $C(\text{H}_4\text{hedra}) = 0,05$  моль/л,  $C(\text{mea}) = 0,01$  моль/л.  $I=0,5$  ( $\text{KNO}_3$ ). pH: 1 - 6,51; 2 - 8,50; 3 - 9,01; 4 - 9,51; 5 - 10,01; 6 - 10,49.

Додаткові ліганди 2 – аміноетанол, етилендіамін впливають на процес взаємодії комплексу  $\text{H}_2\text{heida}$  з іонами купруму(II), про що свідчить зміна спектральних характеристик потрійних систем  $\text{Cu(II)} - \text{H}_2\text{heida} - \text{X}$  при зміні рН водного середовища. Помітне змішанолігандне комплексоутворення відбувається при досягненні рН 6,0 – 8,0. Як і у випадку з  $\text{H}_4\text{hedra}$ , етилендіамін найбільш суттєво змінює координаційне оточення іона купруму(II) в комплексонаті при підвищенні рН (рис.6).

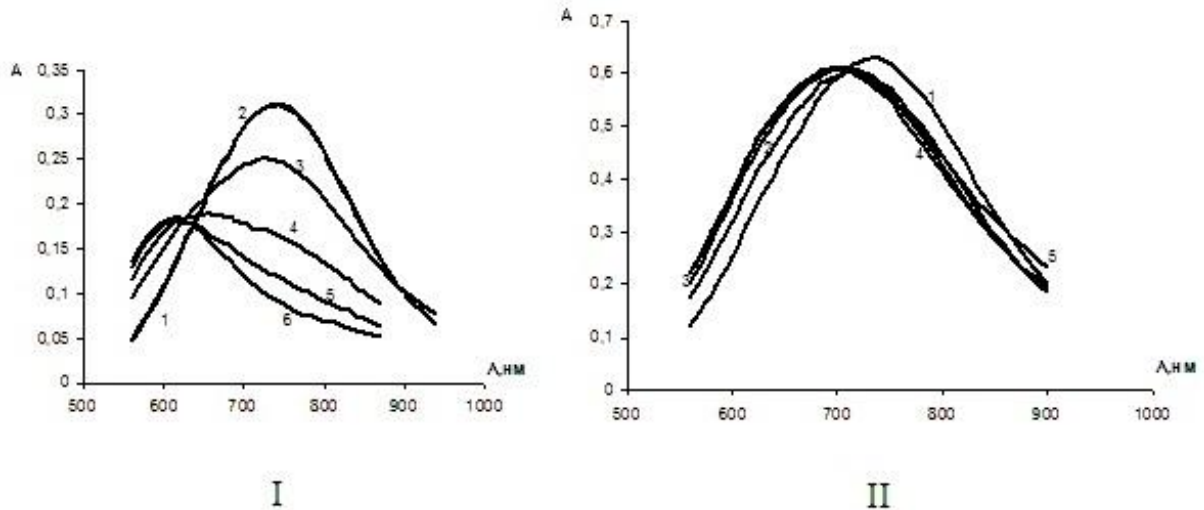


Рис. 6. Вплив рН водних розчинів на ЕСП систем  $\text{Cu(II)} - \text{heida} - \text{en}$  (I) та  $\text{Cu(II)} - \text{heida} - \text{mea}$  (II). I = 0,5 ( $\text{KNO}_3$ ). I:  $\text{C}(\text{Cu}^{2+}) = 0,005$  моль/л,  $\text{C}(\text{Na}_2\text{heida}) = 0,005$  моль/л,  $\text{C}(\text{en}) = 0,005$  моль/л. рН: 1 – 3,02; 2 – 4,99; 3 – 5,97; 4 – 6,50; 5 – 6,96; 6 – 8,02. II:  $\text{C}(\text{Cu}^{2+}) = 0,01$  моль/л,  $\text{C}(\text{Na}_2\text{heida}) = 0,011$  моль/л,  $\text{C}(\text{mea}) = 0,01$  моль/л. рН: 1 – 6,98; 2 – 8,00; 3 – 8,52; 4 – 9,00; 5 – 9,50.

Зміна ЕСП водних розчинів систем  $\text{Cu(II)} - \text{hedra} - \text{гліцин}$  при збільшенні концентрації додаткового ліганду (гліцину) виглядає аналогічним чином, що говорить про подібність змішанолігандних комплексних частинок, що утворюються за участю етилендіаміну і гліцину, тобто входження амінного нітрогену гліцину як дентатного вузла. Амінокислоти входять у координаційну сферу ЗЛК купруму(II) при рН 6,0-7,0 (рис. 7,8).

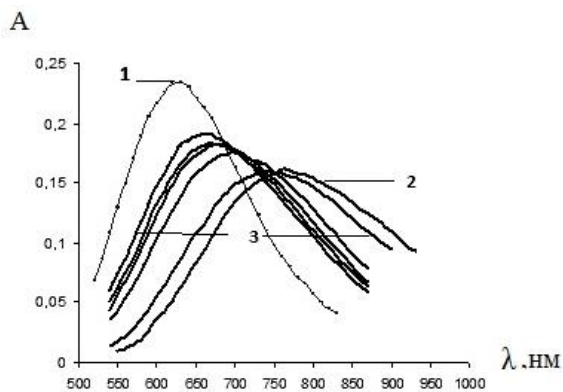


Рис. 7. ЕСП водних розчинів подвійних та потрійних систем  $\text{Cu(II)} - \text{hedra} - \text{gly}$ . 1 –  $\text{Cu(II)} - \text{gly}$ , 2 –  $\text{Cu(II)} - \text{hedra}$ , 3 –  $\text{Cu(II)} - \text{hedra} - \text{gly}$ .  $\text{C}(\text{Cu}^{2+}) = 0,005$  моль/л,  $\text{C}(\text{H}_4\text{hedra})$ : 1 – 0; 2,3 – 0,005 моль/л,  $\text{C}(\text{gly})$ : 1 – 0,05 моль/л; 2 – 0; 3 – 0,00125 – 0,075 моль/л.

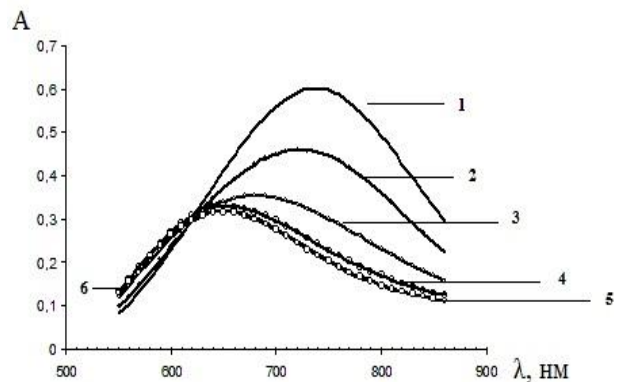


Рис. 8. ЕСП водних рочинів потрійної системи  $\text{Cu(II)} - \text{heida} - \text{lys}$  в залежності від рН.  $\text{C}(\text{Cu}^{2+}) = 0,0098$  моль/л,  $\text{C}(\text{Na}_2\text{heida}) = 0,0108$  моль/л,  $\text{C}(\text{gly}) = 0,01$  моль/л. I=0,5( $\text{KNO}_3$ ), l=1см. рН: 1 – 5,03; 2 – 6,12; 3 – 7,03; 4 – 7,96; 5 – 8,94; 6 – 9,89.

**Четвертий розділ** присвячений вивченню змішанолігандних комплексів Cu(II) на основі hedpa та heida з додатковими бідентатними лігандами. Оскільки в гомолігандних комплексонатах катіон не повністю реалізує максимальне координаційне число, виникає можливість одержання змішанолігандних комплексів. Додатковими лігандами обрано аміни, які утворюють хелатні комплекси (2-аміноетанол, етилендіамін) та амінокислоти (гліцин, лізин).

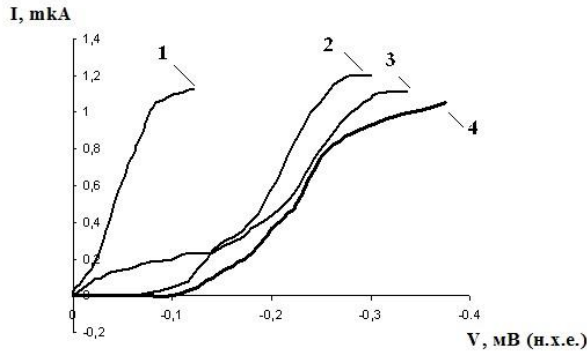


Рис. 9. Полярोगрами розряду іонів  $\text{Cu}^{2+}$  (0,0098 моль/л) в присутності різних лігандів: 1 – за відсутності лігандів, 2 – 0,01 моль/л  $\text{H}_4\text{hedpa}$ , 3 – 0,01 моль/л гліцину, 4 – 0,01 моль/л  $\text{Na}_2\text{heida}$ .

складу та значень констант нестійкості комплексних часток, що утворюються (рис. 9 - 11).

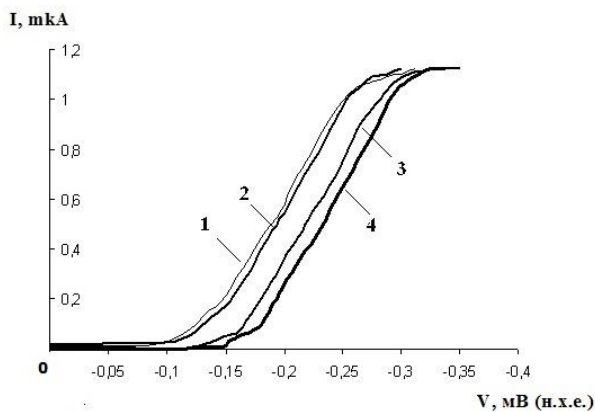


Рис. 10. Полярोगрами розряду іонів  $\text{Cu}^{2+}$  (0,0098 моль/л) в присутності постійної концентрації  $\text{H}_4\text{hedpa}$  (0,01 моль/л) та різної кількості гліцину (gly): 1 - 0,02 моль/л, 2 - 0,04 моль/л, 3 - 0,12 моль/л, 4 - 0,25 моль/л. pH 6,5.  $I=0,2$

Змішанолігандні комплекси  $\text{Cu}_n\text{L}_l\text{H}_k$  (L – hedpa, heida; X = mea, en, gly, lys, n=1-2, k=1-2) були отримані у водних розчинах шляхом додавання до водних розчинів вихідних гомолігандних комплексів 1-гідроксиетилідендифосфонової та N-(2-гідроксиетил)іміно-N,N-діацетатної кислот еквімольної кількості додаткових лігандів.

На основі даних постійнотоквої полярोगрафії на ртутному краплинному електроді показано, що потенціали напівхвиль розряду іонів  $\text{Cu}^{2+}$  залежать від присутності одного або двох лігандів,

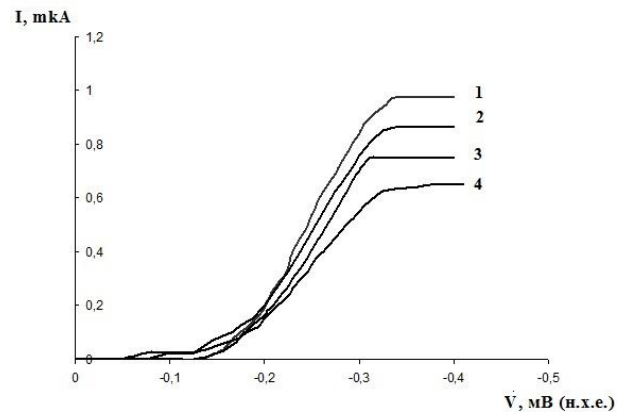


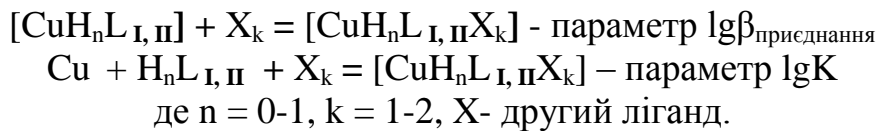
Рис. 11. Полярोगрами розряду іонів  $\text{Cu}^{2+}$  (0,0098 моль/л) в присутності постійної концентрації  $\text{H}_4\text{hedpa}$  (0,01 моль/л) та різної кількості  $\text{Na}_2\text{heida}$ : 1- 0,08 моль/л, 2 - 0,1 моль/л, 3 - 0,12 моль/л, 4 - 0,20 моль/л. pH 6,0.  $I=0,2$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

Комплексонати Cu(II) з  $\text{H}_4\text{L}_I$  та  $\text{H}_2\text{L}_{II}$  проявляють себе по відношенню до бідентатних лігандів – 2-аміноетанолу, етилендіаміну, амінокислот - схожим

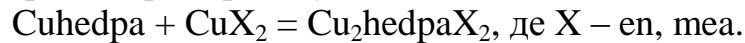
чином, утворюючи змішанолігандні комплексні частки з іонами купруму(II) переважно з N-донорними фрагментами додаткових лігандів.

Для комплексонатів на основі  $H_4L_I$  та  $H_2L_{II}$  встановлено утворення змішанолігандних комплексів з усіма вивченими лігандами складу  $Cu(II) - L - X - 1 : 1 : 1$ . Для комплексонату на основі  $H_4L_I$  також доведено утворення біядерних змішанолігандних комплексонатів складу  $Cu(II) - L - X - 2:1:2$  у водних розчинах.

Практично для всіх систем, що містять два різні ліганди, було розраховано константи стійкості змішанолігандних комплексів. Значення констант приєднання, стійкості та методи дослідження наведено у таблиці 1 для досліджених процесів у водних розчинах :



Для біядерних комплексних форм розрахунок проводився за даними фотометрії ізомольярних серій процесу :



Таблиця 1. Константи приєднання та загальні константи стійкості змішанолігандних комплексів  $H_4L_I$  та  $H_2L_{II}$  з вивченими лігандами.

Комплекс	$\lg\beta_{\text{приєднання}}$	$\lg K$	$\lg\beta_{CuX}$	метод
$[Cu\text{hedraen}]^{2-}$	7,3	19,2	10,55	pH-метрич.
$[Cu\text{hedra(en)}_2]^{3-}$	-	24,0		pH-метрич.
$[Cu\text{hedramea}]^{2-}$	2,4	14,2	5,54	pH-метрич.
$[CuH\text{hedraHCitr}]^{3-}$	3,31	9,41		іонометрич.
$[CuH\text{hedpagly}]^{2-}$	7,5	13,5		полярограф.
$[Cu\text{hedpagly}]^{3-}$	5,0	16,81	8,10	ЕСП
$[Cu\text{hedpalys}]^{3-}$	4,80	16,60	7,00	ЕСП
$[Cu_2\text{hedraen}_2]^{2-}$	1,69	33,09		ЕСП
$[Cu_2\text{hedramea}_2]^{2-}$	1,89	20,37		ЕСП
$[Cu\text{heidaen}]$	2,79	13,79	10,55	ЕСП
$[Cu\text{heidamea}]$	2,08	13,08	5,54	ЕСП
$[Cu\text{heidagly}]^-$	2,41	13,41	8,10	ЕСП
$[Cu\text{heidalys}]^-$	2,53	13,53	7,00	ЕСП

Завдяки використанню параметра гіпотетичної реакції - константи сумісності лігандів для ЗЛК



і порівнюючи його з параметром величини константи приєднання у відповідних реакціях



можна побачити різницю в протіканні приєднання додаткових лігандів.

$$\Delta \lg K = \lg K_{CuLX} - (\lg \beta_{CuL} + \lg \beta_{CuX})$$

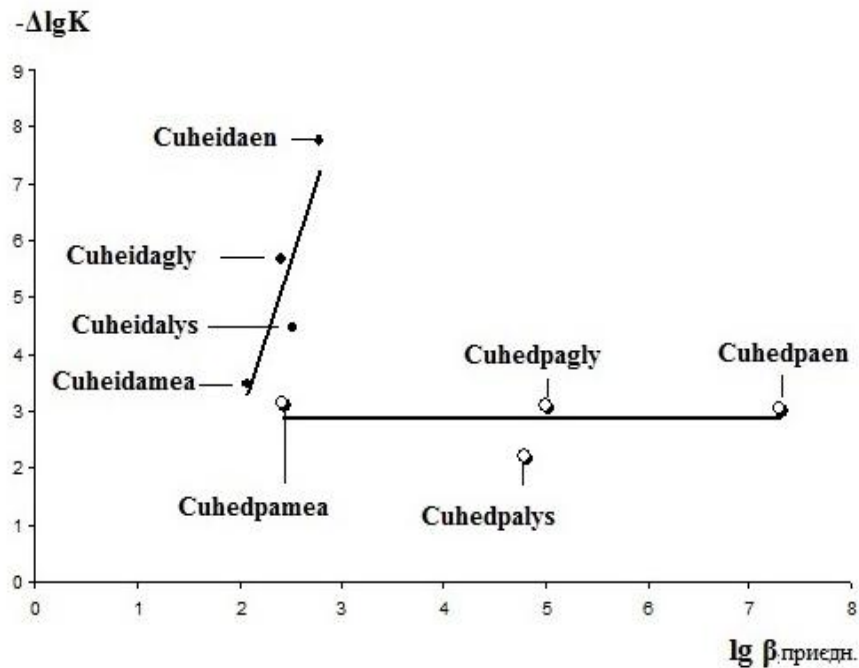


Рис. 12. Порівняння констант реакцій приєднання додаткових лігандів і констант сумісності лігандів для непротонованих ЗЛК.

Таким чином, в ряду комплексів на основі hedpa при помітному збільшенні константи приєднання, практично не відбувається зміни значення константи сумісності. Для ряду heida можна побачити, що з невеликим збільшенням константи приєднання йде помітне зменшення константи сумісності. Це може говорити про те, що для ЗЛК на основі hedpa, на відміну від heida, збільшення різnorodності координаційної оточення за рахунок включення N-донорних лігандів є більш вивірідним процесом. У ряду heida виникає стеричне напруження у координаційній сфері за рахунок входження бідентатних лігандів, яке максимальне для комплексу Cuheidaen.

Для hedpa, як для ліганду, що утворює комплекси різного складу, за даними рН-метрії методом комп'ютерного моделювання були отримані діаграми розподілу між комплексними формами у розчині (рис. 13 - 16).

Моделювання обраних систем підтвердило припущення, отримане на основі даних спектрофотометрії про те, що етилендіамін утворює ЗЛК при більш низьких значеннях рН, ніж 2-аміноетанол, і кількість утворених в системах  $Cu^{2+}$ -hedpa-en комплексних форм більше, ніж у випадку систем з 2-аміноетанолом.

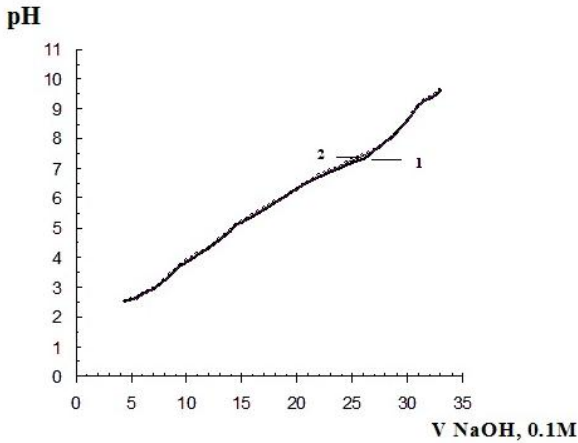


Рис. 13. Криві потенціометричного титрування трикомпонентної системи  $\text{Cu}^{2+}$  – hedra – en 0,1 М розчином NaOH: 1 – експериментальна; 2 – розрахована за допомогою математичного моделювання.

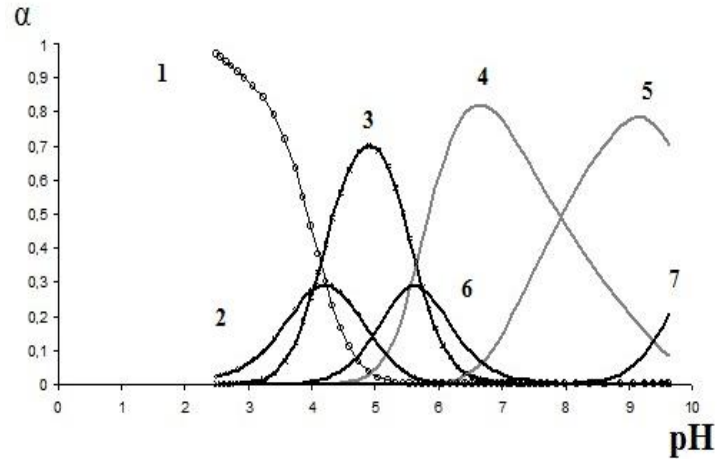


Рис. 14. Діаграма розподілу комплексних форм у системі  $\text{Cu}^{2+}$ - hedra – en.  $C(\text{Cu}^{2+}) = 0,0055$  моль/л,  $C(\text{H}_4\text{hedra}) = 0,02$  моль/л,  $C(\text{en}) = 0,01$  моль/л. 1 –  $\text{Cu}^{2+}$ ; 2 –  $\text{CuHen}^{3+}$ ; 3 –  $\text{Cuhedpa}^{2-}$ ; 4 –  $\text{Cuhedpaen}^{2-}$ ; 5 –  $\text{Cu}(\text{en})_3^{2+}$ ; 6 –  $\text{CuHhedpaen}^-$ ; 7 –  $\text{Cuhedpa}(\text{en})_3^{3-}$ .

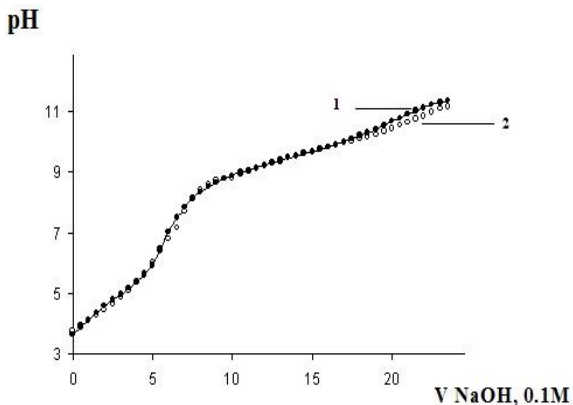


Рис. 15. Криві потенціометричного титрування трикомпонентної системи  $\text{Cu}^{2+}$  – hedra – meа 0,1 М розчином NaOH: 1 – експериментальна; 2 – розрахована за допомогою математичного моделювання.

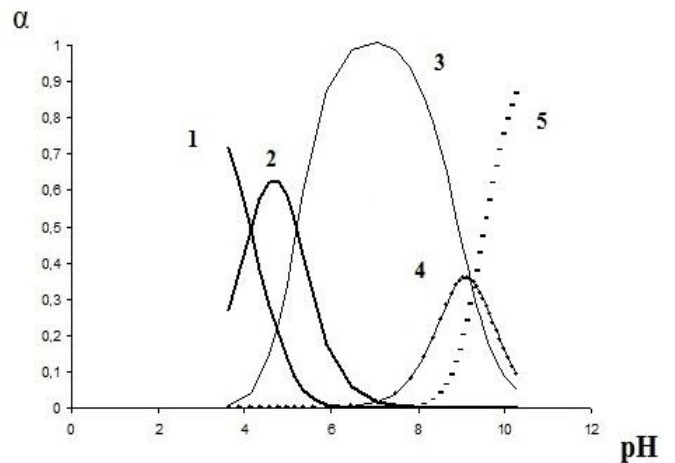


Рис. 16. Діаграма розподілу комплексних форм у системі  $\text{Cu}^{2+}$ - hedra – meа.  $C(\text{Cu}^{2+}) = 0,0058$  моль/л,  $C(\text{H}_4\text{hedra}) = 0,006$  моль/л,  $C(\text{meа}) = 0,006$  моль/л. 1 –  $\text{Cu}^{2+}$ ; 2 –  $\text{CuHhedpa}^-$ ; 3 –  $\text{Cuhedpa}^{2-}$ ; 4 –  $\text{Cuhedpameа}^{2-}$ ; 5 –  $\text{Cuhedpameа}^{3-}$ .

Висновок щодо входження двох різних лігандів до складу комплексів, які були виділені з розчинів ( $\text{Cuhedpaen}$ ,  $\text{Cuheidan}$ ,  $\text{Cuheidamea}$ ), було зроблено на підставі вивчення ІЧ-спектрів індивідуальних сполук та порівняння цих даних зі спектрами окремих монолігандних комплексів. В ІЧ-спектрах змішанолігандних комплексів виявлені смуги поглинання молекул комплексонів та додаткових нітрогенвмісних лігандів (таб.3).

Комплекси з  $\text{H}_2\text{L}_{\text{II}}$  були отримані у кристалічному стані.



Таблиця 3. Основні характеристичні частоти ( $\text{cm}^{-1}$ ) та їх віднесення в ІЧ – спектрах комплексонатів Cu(II)

Cuhedpa	Cuheida	Cuhedpaen	Cuheidamea	Cuheidaen	віднесення
590 ср.	580 сл. дубл.	590 ср.	580 сл. дубл.	580 сл. дубл.	$\nu_{\text{M-N}}$
610 с.		610 с.	610-820		$\nu_{\text{M-O}}$
960-1010, 1100 с.		960-1010, 1100 с.			$\nu_{\text{PO}_3}$
		3120-3200 с., дубл. 3300-3350 с. дубл.	3120-3200 с., дубл. 3300-3350 с. дубл.	2800 ср. дубл.	$\nu_{\text{N-H}}$
3400-3600		3600 с. широка		3600 с. широка	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$
	3320 с. вузька	3320 с. вузька	3320 с. вузька	3320 с. вузька	$\nu_{\text{O-H}}$
	1600 с.		1600 с.	1600 с.	$\nu_{\text{C=O}}$

с. - сильна, сл. - слабка, ср. - середня, дубл. - дублет.

Змішанолігандні комплексонати Cuheidaen $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O та Cuheidamea було синтезовано шляхом взаємодії еквімолярних кількостей реагентів у водних розчинах при рН 7,0-8,0 та температурі 35–45<sup>0</sup>С. Тривалість реакції - 2-2,5 год. Змішанолігандні комплексонати з 2-аміноетанолом кристалізували при повільному випаруванні водного розчину, а комплекс з етилендіаміном виділяли з розчинів етанолом та висушували за t<sup>0</sup> 40-45<sup>0</sup>С. Вихід комплексів - 98–99%. Склад синтезованих змішанолігандних комплексів встановлювали методами елементного та термогравіметричного аналізу.

Було проведено термогравіметричний аналіз комплексів Cuheidaen $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O та Cuheidamea. Ендотермічний ефект при 100-110 °С для Cuheidaen $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O та його відсутність для Cuheidamea підтверджують наявність кристалізаційної води у кристалах сполуки з етилендіаміном та її відсутність у кристалах сполуки з 2-аміноетанолом. Чітко виражений ендотермічний ефект при 200<sup>0</sup>С вказує на видалення ліганду heida. Нітрогенвмісні ліганди видаляються в останню чергу (en – 450<sup>0</sup>С, mea – 320-420<sup>0</sup>С).

Для кристалів Cuheidaen $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O та Cuheidamea було проведено РСА кристалічних зразків. Параметри комірки для Cuheidaen $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O – моноклінної сингонії, просторова група P2<sub>1</sub>/c, a = 9.6378(7)Å, b = 11.9248(10)Å, c = 13.0853(9)Å,  $\beta$  = 96.524(7)<sup>0</sup>. Параметри комірки для Cuheidamea - ромбічної сингонії, Pn a 2<sub>1</sub>, a = 7.1281(5)Å, b = 16.1438(11)Å, c = 19.7298(12)Å.

Комплекс купруму(II) з аніоном heida (L<sub>II</sub>) та етилендіаміном утворює ізольовану одиницю, у якій ліганд L<sub>II</sub> займає 4 координаційні позиції, а ліганд етилендіамін займає 2-цис-положення біля атома купруму, що є шестикоординуваним (рис.12). Відстані Cu–O та Cu–N суттєво різняться. Так,

відстані Cu–N і Cu(1)–O(2) лежать у межах 1.973–2.055 Å, при цьому атоми N(1), N(2), N(3) та O(2) утворюють злегка викривлений квадрат, тоді як відстані Cu(1)–O(4) і Cu(1)–O(5) помітно більші й кут O(4)–Cu(1)–O(5) суттєво відрізняється від 180°. Таким чином, координаційним багатогранником купруму(II) у данному комплексі є викривлена квадратна дипіраміда. Іон Cu<sup>2+</sup> утворює в екваторіальній площині 2 п'ятичленні цикли з молекулою комплексону та перемичкою по зв'язку C(1)–N(1), та п'ятичленний цикл в другій площині за участю гідроксигрупи. Ще один п'ятичленний цикл утворюється з молекулою етилендіаміну (рис. 17).

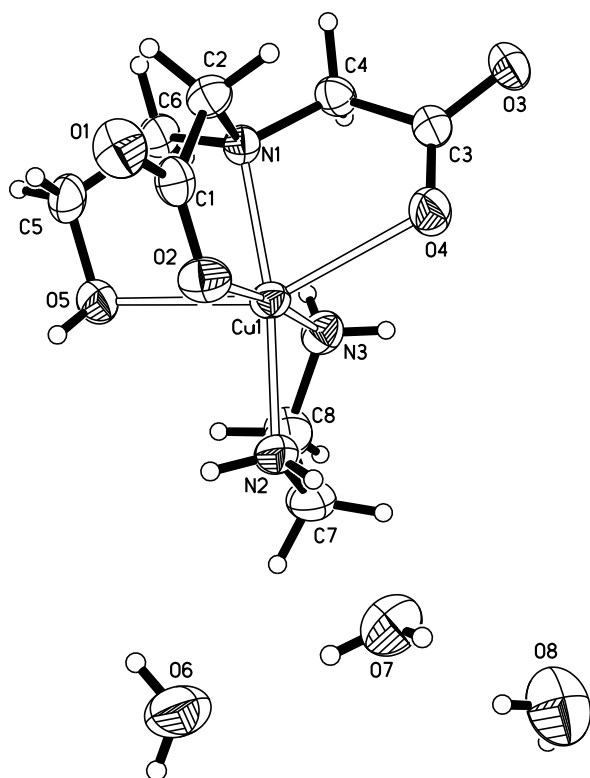


Рис. 17. Схема нумерації атомів та еліпсоїди теплових коливань у структурі Cuheidaen·3H<sub>2</sub>O

N(3)...O(1) ( $x, 3/2-y, z-1/2$ ) 3.374, N(3)–H(3NB)...O(2) ( $x, 3/2-y, z-1/2$ ) 3.420 Å вздовж напрямку [010]. Решта ВЗ утворюються між молекулами комплексу та кристалізаційної води, що не входять в координаційну сферу атомів купруму, а також між різними молекулами кристалізаційної води. Молекули кристалізаційної води також утворюють шари, розташовані між шарами молекул комплексу (рис.18).

В комплексі купруму(II) з аніоном heida (L<sub>II</sub>) та 2-аміноетанолом кожний атом купруму теж є шестикоординуваним (рис.19). У цій структурі симетрично нееквівалентними є дві одиниці комплексу. Координаційний багатогранник атома Cu(1) складають атоми O(2), O(3), O(5) і N(1) ліганду L<sub>II</sub>, атом N(2)

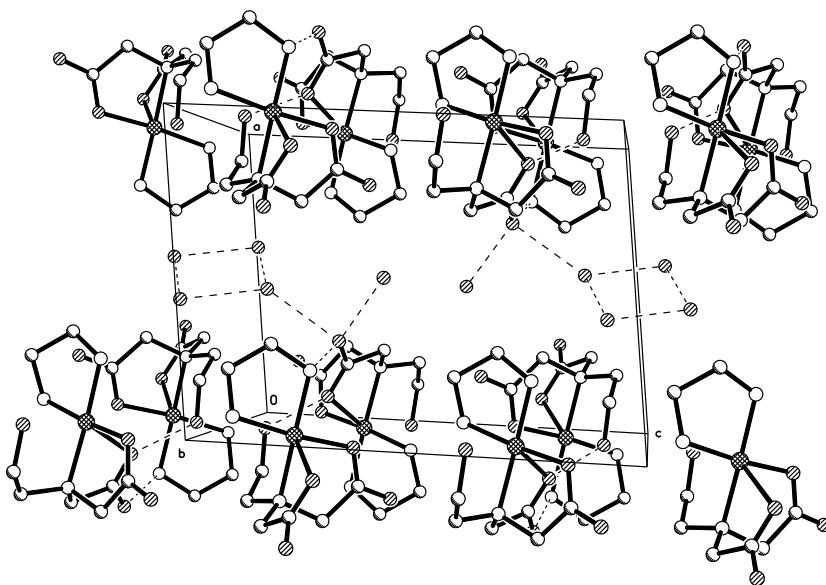


Рис. 18. Упаковка молекул в кристалах Cuheidaen·3H<sub>2</sub>O.



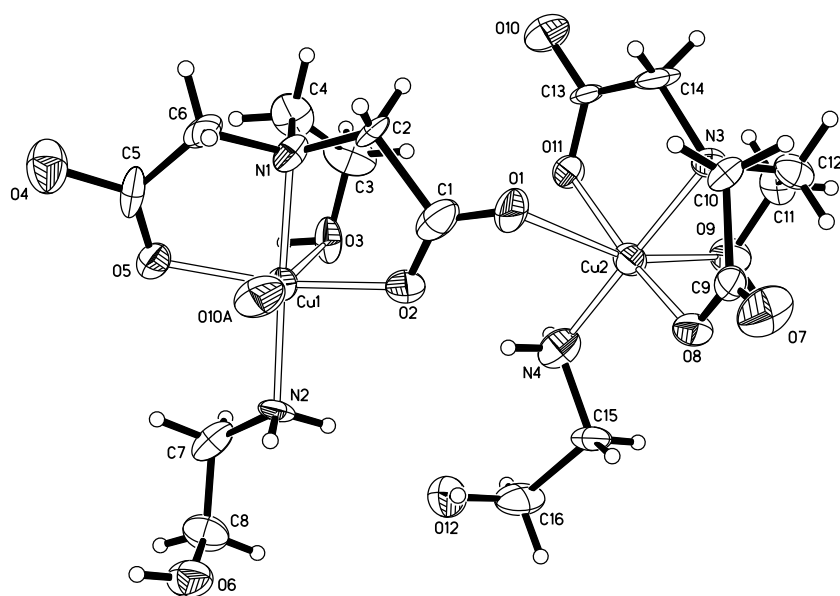


Рис. 19. Схема нумерації атомів та еліпсоїди теплових коливань у структурі Cuheidamea.

незначно викривлені квадрати, в яких відстані Cu–O та Cu–N лежать у межах 1.917–2.015Å, тоді як аксіальні відстані Cu–O (2.469–2.695Å, суттєво більші. Кути O(3)-Cu(1)-O(10)<sup>x+1,y,z</sup> та O(9)-Cu(2)-O(1), утворені атомами купруму та аксіальними атомами кисню, суттєво відрізняються від 180°, як і у випадку Cuheidaen·3H<sub>2</sub>O. Для обох атомів купруму(II) в цій структурі координаційним поліедром є викривлена квадратна дипіраміда. Іон Cu<sup>2+</sup> утворює в екваторіальній площині 2 п'ятичленні цикли з молекулою комплексону та перемичкою по зв'язку C(1)-N(1), п'ятичленний цикл в другій площині за участю гідроксигрупи. Ще 2 координаційних зв'язки утворюються з атомом нітрогену молекули 2-аміноетанолу (без утворення хелатного циклу) та сусіднім атомом O карбонової

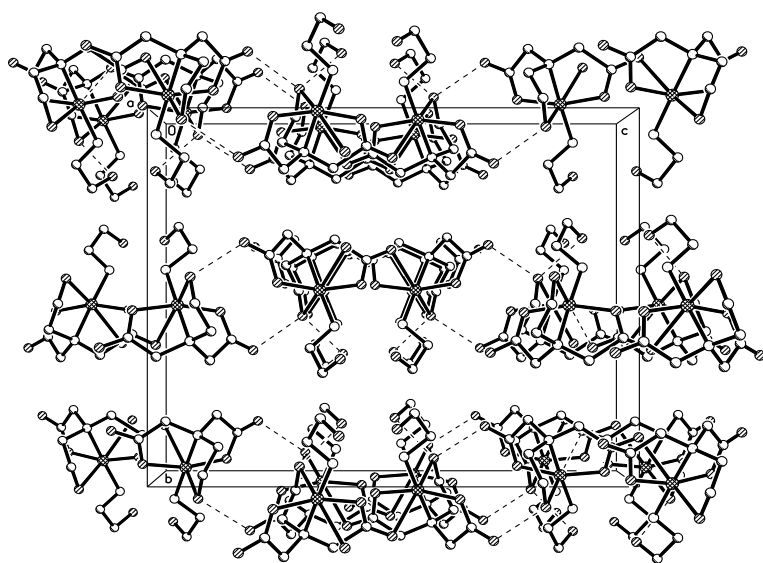


Рис. 20. Упаковка молекул в кристалах Cuheidamea.

ліганду 2-аміноетанолу та атом O(10)<sup>x+1,y,z</sup>, що належить до сусіднього ліганду L<sub>II</sub>. Аналогічно, атом

Cu(2) координований атомами O(8), O(9), O(11) і N(3) другого ліганду L<sub>II</sub>, атомом N(4) другої базисної молекули L<sub>3</sub> та атомом O(1) першої базисної молекули L. При цьому атоми O(2), O(5), N(1) і N(2), що оточують атом Cu(1), та атоми O(8), O(11), N(3) і N(4) біля Cu(2) утворюють два

групи комплексону в аксіальному положенні (комплексон, таким чином, збільшує свою дентатність до 5).

За рахунок того, що кожен ліганд L1 одночасно координований двома сусідніми атомами купруму, в структурі II, на відміну від I, побудованої з ізольованих одиниць комплексу, утворюються нескінченні ланцюжки, витягнуті вздовж напрямку [100] (на рис.20 перпендикулярні площині

креслення). Такі ланцюжки утворюють шари, паралельні координатній площині (010). У ланцюжках і між сусідніми ланцюжками в шарі утворюється система ВЗ, з яких зв'язки N(4)...O(2) та N(2)...O(12) знаходяться в базисному фрагменті (рис.19) і фіксують положення молекул ліганду L3. Зв'язки O(6)...O(3) ( $x + 1, y, z$ ), N(4)...O(6) ( $x-1, y, z$ ), O(12)...O(9) ( $x + 1, y, z$ ), N(2)...O(11) ( $x + 1, y, z$ ) утворюються між сусідніми фрагментами уздовж ланцюжка і зв'язку O(3)–N(3C)...O(7) ( $-x + 1, -y + 1, z-1/2$ ), O(9)...O(4) ( $-x + 1, -y + 1, z + 1/2$ ) утворюються між ланцюжками в шарі. Між шарами ВЗ не спостерігаються.

**В п'ятому розділі** досліджено технологічні аспекти одержання концентрованих розчинів комплексонатів купруму(II), досліджено рістстимулюючу активність водних розчинів вибраних змішанолігандних комплексів. Вивчена ефективність дії розчинів гомолігандних комплексів та ЗЛК купруму(II) на основі комплексонатів при обробці вегетуючих рослин (кукурудза, цукровий буряк) на важливі біометричні та морфологічні показники. Встановлено, що стимулююча дія та доступність комплексних сполук купруму(II) залежить від координаційного оточення центрального атому в змішанолігандних комплексах.

За допомогою колориметричного методу аналізу з використанням діетилдитіокарбамату плюмбуму визначено, що вміст іонів купруму(II) після позакореневого підживлення розчинами комплексів у вегетуючих органах досліджених рослин (цукровий буряк) змінюється під час вегетації поступово, і характер цього зниження залежить від лігандного оточення іонів купруму(II) в ЗЛК. Показано, що концентрація купруму(II) в клітинному соку рослин відрізняється на всіх етапах розвитку рослини після обробки різними розчинами комплексонатів купруму(II) з однаковою загальною концентрацією цього «біоеlementу» (рис. 21). Найбільш вираженою фізіологічною дією вегетативного підживлення рослин розчинами комплексонатів виявилось збільшення листової поверхні оброблених рослин та загалом вегетуючої маси і врожаю.

Одержані розчини ЗЛК купруму(II) на основі комплексонів стабільні протягом часу від утворення осаду нерозчинних поліядерних комплексів та запропоновані і використовуються в якості ефективних мікродобрив для позакореневого підживлення вегетуючих рослин важливих сільськогосподарських культур України.

Розроблені технічні умови на добриво універсальне «Реаком

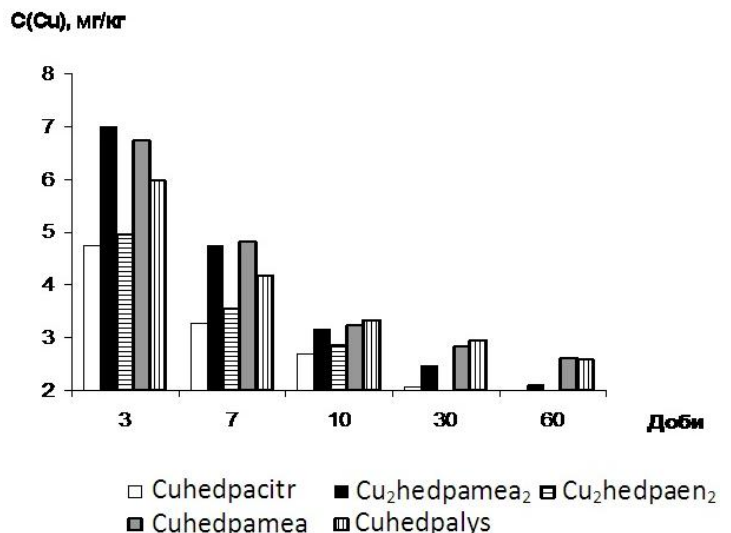


Рис. 21. Динаміка зміни вмісту купруму(II) в рослинах цукрового буряку після обробки різними за лігандним складом хелатними композиціями.

плюс» ТУ У 24.1-30431983-004-2007. Ефективність препаратів показана у наукових звітах Інституту біоенергетичних культур і цукрових буряків та Інституту ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського у 2008-2012 рр.

## ВИСНОВКИ

У дисертації наведено теоретичне узагальнення і новий розв'язок наукової задачі, що виявляються в знаходженні умов для синтезу змішанолігандних сполук купруму(II) на основі комплексонів та у вивченні властивостей нових отриманих змішанолігандних систем у водних розчинах та у твердому стані. Результати роботи дозволяють розробити методи цілеспрямованого синтезу змішанолігандних комплексів Cu(II) на основі комплексонів середньої дентатності, встановити основні закономірності їх утворення, фізико-хімічні та структурні особливості для пошуку галузей їх практичного застосування, показати, як лігандний склад комплексонатів купруму(II), що утворюються у водних розчинах, впливає на їх фізико-хімічні властивості та біологічну активність.

1. Розроблено поліпшену методику синтезу N-(2-гідроксиетил)іміно-N,N-діацетатної кислоти, яка дозволяє отримувати комплексон з виходом продукту 60%.

2. Визначено оптимальні умови утворення координаційних сполук купруму(II) з N-(2-гідроксиетил)іміно-N,N-діацетатною і 1-гідроксиетилідендифосфоною кислотами у водних розчинах, синтезовано та виділено тверді монолігандні комплексонати, встановлено їх склад та фізико-хімічні характеристики.

3. Визначено умови утворення змішанолігандних комплексів у водних розчинах для систем Cu(II) – L<sub>I</sub> – X та Cu(II) – L<sub>II</sub> – X, де X – ліганди – етилендіамін, 2-аміноетанол, лізин, гліцин.

4. Визначено лігандний склад комплексів, що утворюються. Показано, що комплексон H<sub>4</sub>L<sub>I</sub>, на відміну від H<sub>2</sub>L<sub>II</sub>, здатен утворювати біядерні комплексні сполуки з 2-аміноетанолом та етилендіаміном як додатковими лігандами, виявляючи для моноядерних комплексів максимальну дентатність, що дорівнює 4. Для 12 досліджуваних систем визначено константи приєднання додаткових лігандів та загальні константи стійкості змішанолігандних комплексів у водних розчинах та визначено області їх існування.

5. За допомогою методу ІЧ – спектроскопії монолігандних та змішанолігандних комплексів CuL<sub>I</sub>, CuL<sub>II</sub>, CuL<sub>Ien</sub>, CuL<sub>IIen</sub>·3H<sub>2</sub>O, CuL<sub>II</sub>mea показано, що з водних розчинів у твердому стані виділяються комплексні сполуки, що містять два ліганди різної природи.

6. Методом прямого рентгеноструктурного аналізу на монокристалах встановлено молекулярну структуру двох змішанолігандних комплексів - CuL<sub>IIen</sub> та CuL<sub>II</sub>mea. Наведено будову виділених сполук. Знайдено структурні відмінності у будові координаційної сфери іонів купруму(II). Так, етилендіамін як потенційно бідентатний ліганд проявляє дентатність 2, тоді як 2-аміноетанол – 1.

7. За допомогою термогравіметричного методу досліджено термічну деструкцію CuL<sub>IIen</sub> та CuL<sub>II</sub>mea. Підтверджено наявність молекул

кристалізаційної води у комплексі  $\text{CuL}_{\text{II}}\text{en}$  та відсутність її у  $\text{CuL}_{\text{II}}\text{mea}$ . Показано, що етилендіамін залишає координаційну сферу комплексу при більш високій температурі, тобто є хімічно міцніше зв'язаним в координаційній сфері. Цей факт корелює з різницею у стійкості відповідних комплексних часток у водних розчинах.

8. На підставі хімічних даних про стійкість систем, що містять два ліганди, одержано концентровані розчини змішанолігандних комплексних сполук купруму(II) та досліджено їх біологічну активність як стимуляторів росту рослин та джерела іонів купруму з підвищеною біодоступністю. Отримані сполуки купруму(II) впроваджено у виробництво мікродобрив з рiстрегулюючими властивостями торгової марки «РЕАКОМ». Практичні результати дії цих мікродобрив при позакореневій обробці рослин наведені у звітах профільних інститутів НААН України.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО В ПУБЛІКАЦІЯХ

1. **Кутолей Д.А.** Взаимодействие комплексогена меди на основе ОЭДФ с некоторыми алифатическими аминами / Д.А. Кутолей, А.В. Штеменко // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – Т. 2. – С. 125-130.

2. Образование разнолигандных комплексных соединений меди с аминокарбоксильными и фосфоновыми комплексонами средней дентантности / Д. А.Кутолей, А. В.Штеменко, А. В.Балиоз, Л.Е.Исаева, В.Б. Образцов // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2009. – Вип. 13(152). – С. 69-74.

3. **Кутолей Д.А.** Взаимодействие оксиэтилидендифосфонатов меди с этилендиамином и 2-аминоэтанолом в водных растворах / Д.А. Кутолей, А.В. Штеменко // Украинский химический журнал. — 2011. — Т. 77, № 7-8. – С. 84-89.

4. **Кутолей Д.А.** Образование смешанолигандных комплексов  $\text{Cu(II)}$  на основе комплексонов средней дентантности / Д.А. Кутолей, А.В. Штеменко, С.А. Безбородько // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2013. – Вип. 1(20). – С. 64-69.

5. **Кутолей Д.А.** Смешанолигандные комплексы меди(II) с гидроксипропилендиаминдиуксусной кислотой и бидентантными азотсодержащими лигандами : строение и свойства / Д.А. Кутолей, А.В. Штеменко // Координационная химия – 2013. – Т. 39, № 12. – С. 751-760. DOI : 10.7868/S0132344X13120025.

6. **Кутолей Д.А.** Взаимодействие комплексогена меди с азотсодержащими лигандами / Д.А. Кутолей, А.В. Штеменко // Тезисы докладов XXIII международной чугаевской конференции по химии. — Одесса, 2007г. – С. 483.

7. **Кутолей Д.О.** Комплексообразование іонів міді(II) з 1,1-оксиетилідендифосфоновою кислотою та додатковими лігандами у водних розчинах / Д.О. Кутолей, О.В. Штеменко // Тези доповідей XVII Української конференції з неорганічної хімії. – Львів, 2008. – С. 59.

## ОСОБИСТИЙ ВНЕСОК ДИСЕРТАНТА У ДРУКОВАНИХ ПРАЦЯХ:

[1-4, 6-7] – аналіз літературних даних, виконання експериментальної частини роботи, дослідження водних розчинів комплексних сполук, розрахунків констант реакцій у водних розчинах, написання та оформлення робіт

[5] аналіз літературних даних, синтез та дослідження кристалів комплексних сполук, участь в написанні та оформленні робіт.

## АНОТАЦІЯ

**Кутолей Д.О.** Синтез та властивості змішанолігандних комплексних сполук купруму(II) на основі комплексонів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – ДВНЗ «Донецький національний технічний університет», Донецьк, 2014.

Дисертація присвячена систематичному дослідженню змішанолігандного комплексоутворення іонів купруму(II) з комплексонами різних класів (1-гідроксиетилідендифосфонова кислота – ОЕДФ,  $H_4hedpa$ ; N-(2-гідроксиетил)іміно-N,N-діацетатна кислота – ГЕІДА,  $H_2heida$ ) та додатковими N-донорними лігандами (2-аміноетанол, етилендіамін, гліцин, лізин).

Методами рН – потенціометрії, спектрофотометрії, полярографії встановлено закономірності процесу утворення у водних розчинах комплексів  $Cu_n(H_mL)X_k$  ( $n = 1 \div 2$ ;  $m = 2 \div 0$ ,  $k = 1 \div 2$ ; L – комплексон, X – додатковий ліганд) в залежності від концентрації металу і ліганду, співвідношення компонентів та кислотності розчинів. Для  $hedpa$  та  $heida$  встановлено утворення змішанолігандних комплексів з усіма вивченими лігандами складу  $Cu(II) - L - X = 1 : 1 : 1$ . Для  $hedpa$  також доведено утворення біядерних змішанолігандних комплексонатів у водних розчинах складу  $Cu(II) - L - X = 2 : 1 : 2$ . Розраховано константи стійкості змішанолігандних комплексів у водних розчинах. Показано, що комплексони  $hedpa$  та  $heida$  утворюють змішанолігандні комплексні сполуки з іонами купруму(II) переважно з N-донорними фрагментами додаткових лігандів.

Виділено в твердому кристалічному стані змішанолігандні комплексонати  $Cuheidaen \cdot 3H_2O$  та  $Cuheidamea$ . Методами ІЧ-спектроскопії та термогравіметричного аналізу показано входження до складу комплексних сполук двох лігандів різної природи, а також відмінності у координації молекул води.

За результатами рентгеноструктурного дослідження виділених сполук наведено будову змішанолігандних комплексів  $Cuheidaen \cdot 3H_2O$  та  $Cuheidamea$ . Знайдено структурні відмінності в будові координаційної сфери іонів купруму(II). Етилендіамін як потенційно бідентатний ліганд проявляє дентатність 2, тоді як 2-аміноетанол – 1.

Розроблено методики отримання водних розчинів змішанолігандних комплексів іонів купруму(II) з  $hedpa$  та  $heida$ , які дозволяють отримувати сполуки заданого складу.

Водні розчини отриманих сполук проявили високу рiстрегулюючу здатнiсть вiдносно рослин у дослiдах i запропонованi до промислового випуску у якостi препаратiв для позакореневого пiдживлення.

**Ключовi слова:** змiшанолiгандне комплексоутворення, купрум(II), комплекси, 1-гiдроксиетилiдендифосфонова кислота, N-(2-гiдроксиетил)iмiно-N,N-дiацетатна кислота.

## АННОТАЦIЯ

**Кутолей Д.А.** Синтез и свойства смешанолигандных комплексных соединений меди(II) на основе комплексонов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, 2014.

Диссертация посвящена систематическому исследованию смешанолигандного комплексообразования ионов меди(II) с комплексонами различных классов (1 – гидроксиэтилидендифосфовая кислота – ОЭДФ,  $H_4hedra$ ; N-(2-гидроксиэтил)имино-N,N-диуксусная кислота – ГЭИДА,  $H_2heida$ ) и N – донорными лигандами (2 – аминоксанола, этилендиамин, глицин, лизин).

Методами рН-потенциометрии, спектрофотометрии, полярографии установлены закономерности процесса образования комплексов  $Cu_n(H_mL)X_k$  ( $n = 1 \div 2$ ;  $m = 2 \div 0$ ,  $k = 1 \div 2$ ; L – комплексон, X – дополнительный лиганд) в водных растворах в зависимости от концентрации металла и лиганда, соотношения компонентов и кислотности растворов. Для  $hedra$  и  $heida$  показано образование смешанолигандных комплексов состава  $Cu(II) - L - X = 1 : 1 : 1$  со всеми изученными лигандами.

На основании результатов исследований, проведенных в данной работе, можно заключить, что смешанолигандные комплексные соединения в системах  $Cu(II) - L_I - X$  и  $Cu(II) - L_{II} - X$  образуются при значениях рН водных растворов, соответствующих максимально депротонированным комплексонам, а в случае 2-аминоксанола – образуются при высоких показателях рН водных растворов, соответствующих началу гидролиза комплексонов.

Для  $hedra$  также доказано образование биядерных смешанолигандных комплексонатов состава  $Cu(II) - L - X = 2 : 1 : 2$  в водных растворах. Показано, что комплексоны  $hedra$  и  $heida$  образуют смешанолигандные комплексные соединения с ионами меди(II) преимущественно с N – донорными фрагментами дополнительных лигандов. Определен лигандный состав образующихся комплексов. Показано, что комплексон  $H_4L_I$ , в отличие от  $H_2L_{II}$ , проявляя для моноядерных комплексов максимальную дентатность 4, может образовывать биядерные комплексные соединения с 2-аминоксанолаом и этилендиамином как дополнительными лигандами. Для 12 изученных систем определены константы присоединения дополнительных лигандов и общие константы устойчивости в водных растворах.

Смешанолигандные комплексонаты  $Cuheidaen \cdot 3H_2O$  и  $Cuheidamea$  получены в твердом кристаллическом состоянии. Методами ИК – спектроскопии и термогравиметрического анализа установлено вхождение в состав комплексных

соединений двух лигандов различной природы, а также различие в координировании молекул воды.

По результатам рентгеноструктурного исследования выделенных соединений предложено строение смешанолигандных комплексов  $\text{Cuheidaen} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cuheidamea}$ . Обнаружены структурные отличия координационной сферы ионов меди(II). Этилендиамин как потенциально бидентатный лиганд проявляет дентатность 2, в то время как 2-аминоэтанол – 1.

Разработаны методики получения водных растворов смешанолигандных комплексов ионов меди(II) с *hedra* и *heida*, которые позволяют синтезировать соединения заданного состава.

Водные растворы полученных соединений проявили значительное ростостимулирующее действие на растения в опытах, таким образом, они предложены для промышленного производства в качестве препаратов для внекорневой подкормки. Разработаны технические условия на удобрение универсальное «Реаком плюс» ТУ У 24.1-30431983-004-2007. Эффективность препаратов показана в отчетах Института биоэнергетических культур и сахарной свеклы и Института почвоведения и агрохимии им. Соколовского НААН Украины в 2008-2012 гг.

**Ключевые слова:** смешанолигандное комплексообразование, медь(II), комплексоны, 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота, N-(2-гидроксиэтил)имино-N,N-диуксусная кислота.

## SUMMARY

**Kutoley D.O.** Synthesis and properties of mixed ligand complex compounds of Copper(II) on the basis of complexones. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree of chemistry by speciality of 02.00.01 – inorganic chemistry. – Government Higher Educational Institution "Donetsk National Technical University", Donetsk, 2014.

The dissertation work is devoted to systematic research of different ligand complex formation of Copper(II) ions with complexones of several types (1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid - HEDP, N-(2-hydroxyethyl) imino-N,N-diacetic acid - HEIDA) and additional N – donor ligands (2-amino ethanol, ethylene diamine, glycine and lysine).

The parameters of process of complexes  $\text{Cu}_n(\text{H}_m\text{L})\text{X}_k$  formation in aqueous solutions depending on metal and ligand concentration, components' ratio and solution acidity were established by pH – potentiometric, spectrophotometric and polarographic methods. Formation of mixed ligand complex compounds with all of examined ligands having molar ratio of  $\text{Cu(II)} - \text{L} - \text{X} = 1 : 1 : 1$  was shown both for HEDP and HEIDA. Also the formation of binuclear mixed ligand complexonates containing  $\text{Cu(II)} - \text{L} - \text{X} = 2 : 1 : 2$  in aqueous solutions was confirmed for HEDP. The constants of ligand adjunction and general stability constants of mixed ligand complexes in aqueous solutions were calculated. It was performed that the complexones HEDP and HEIDA form mixed ligand complex compounds with Copper(II) ions generally by N – donor fragments of additional ligands.

Solid crystalline modes of the different ligand complexonates Cuheidaen·3H<sub>2</sub>O and Cuheidamea were isolated and investigated by IR – spectroscopic and thermogravimetric methods. The structure of mixed ligand complexes Cuheidaen·3H<sub>2</sub>O and Cuheidamea was suggested on foundation of the results of X-ray structural analysis. There are some structural differences in Copper(II) ions coordination sphere for complexes with ethylene diamine (bidentate ligand) and 2-amino ethanol (monodentate ligand in this case).

The methods of obtaining of concentrated water solutions of Copper(II) ions mixed ligand complexes with HEDP and HEIDA of specified content were worked out.

Water solutions of obtained compounds have shown considerable plant growth stimulation activity in agricultural experiments so they were proposed for industrial edition as foliar fertilizer preparations.

**Key words:** mixed ligand complex formation, Copper(II), complexones, 1-hydroxyethyldene diphosphonic acid, N-(2-hydroxyethyl) imino-N,N-diacetic acid.